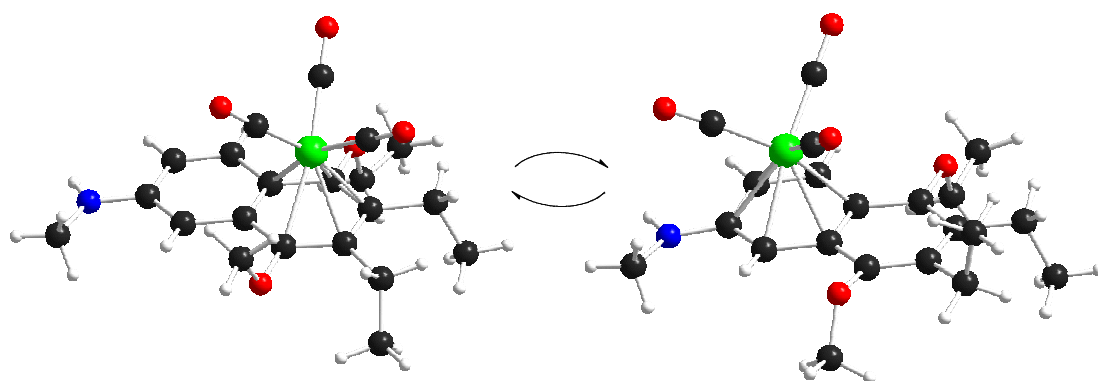


Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.) der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Der Einfluß Schutzgruppen-modifizierter Elektronendonorsubstituenten auf die haptotrope Umlagerung von Tricarbonylchromkomplexfragmenten entlang mehrkerniger aromatischer Ringsysteme



vorgelegt von
Benjamin Wenzel
aus
Oldenburg / Oldb.

Bonn, im August 2005

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2002 bis August 2005 am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter der Leitung von Prof. Dr. Karl H. Dötz angefertigt.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Mitglieder der Prüfungskommission:

1. Prof. Dr. K.H. Dötz
2. Prof. Dr. F. Vögtle
3. Prof. Dr. M. Dolg
4. Prof Dr. K. Maier

Tag der Promotion: 20.10.2005

Diese Disseratation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn (http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online) elektronisch publiziert.

Im Leben geht es darum, die richtigen Fragen zu stellen
und nicht dauernd Antworten zu geben.

Martina Gedeck

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. K.H. Dötz möchte ich für die Möglichkeit danken, auf einem interessanten und ansprechenden Gebiet der aktuellen Forschung zu arbeiten. Ich danke ihm sehr für das Vertrauen, daß er in mich gesetzt hat, für das stete Interesse, die freundliche Betreuung und die Freiheiten, die er mir bei der Gestaltung meiner Arbeiten gewährte.

Herrn Prof. Dr. F. Vögtle, Herrn Prof. Dr. M. Dolg und Herrn Prof. Dr. K. Maier danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB 624.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern der analytischen Abteilung, hierbei vor allem Frau Ulrike Weynand für die NMR-Messung ungezählter „Wanderungen“ und Herrn Andreas Schneider für die akkuraten HPLC-Trennungen.

Meinen Kollegen Corinna Atalay, Romain Germaneau und vor allem Martin Werner danke ich für die allzeit lockere, lustige und lebensfrohe Laboratmosphäre, die auch in wissenschaftlich weniger erfolgreichen Momenten immer für die nötige Motivation und das Durchhaltevermögen gesorgt hat und die Zeit im Labor niemals langweilig werden ließ. Ich wünsche euch von Herzen, daß ihr diesen Humor niemals verlieren werdet.

Meiner Familie möchte ich sehr für das Verständnis und die Unterstützung danken, die ich über die Jahre erfahren habe und ohne die ich dieses Studium wohl nicht in dieser Zeit hätte absolvieren können. Hier sei auch meinem langjährigen guten Freund Wolf gedankt, der immer in festem Glauben zu mir hielt und dadurch viele meiner Zweifel verstreuen konnte.

Mein besonderer Dank gilt aber meiner Freundin Sonja, die in den letzten Jahren in guten wie in schlechten Zeiten immer an meiner Seite stand, die immer Verständnis hatte, wenn ich einmal nicht die Zeit aufbringen konnte, die sie verdient hatte und die trotzdem unbeirrt mit mir unseren gemeinsamen Weg gegangen ist. Vielen Dank für deine Liebe.

Inhaltsverzeichnis

A.	EINLEITUNG	1
B.	ALLGEMEINER TEIL	5
1.	Übergangsmetall-Carbenkomplexe	7
1.1.	Klassifizierung	7
1.2.	Darstellung von Fischer-Carbenkomplexen	9
1.3.	Eigenschaften von Fischer-Carbenkomplexen	11
1.3.1.	Carbonylanaloge Reaktionen	11
1.3.2.	Transmetallierungen	13
1.3.3.	[3+2+1]-Benzanellierung	16
2.	Tricarbonylchromkomplexierte aromatische Systeme	22
2.1.	Synthese	22
2.2.	Eigenschaften	22
3.	Haptotrope Umlagerung entlang aromatischer Systeme	24
4.	Zielsetzung der Arbeit	29
C.	SPEZIELLER TEIL	31
1.	Untersuchungen am Naphthalensystem	33
1.1.	Vorstufensynthese	35
1.1.1.	Synthesewege zu 4-Brom- <i>N-tert.</i> butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methylanilin (4)	35
1.1.1.1.	Synthese von 4 nach Weg 2	36
1.1.1.2.	Synthese von 4 nach Weg 2	39
1.1.1.3.	Synthese von 4 nach Weg 3	40
1.1.2.	Synthese des <i>Fischer</i> -Carbenkomplexes 5	40
1.1.2.1.	Präparative Ergebnisse	40
1.1.2.2.	IR-Spektroskopie	42
1.1.2.3.	NMR-Spektroskopie	42
1.1.2.4.	Massenspektrometrie	43
1.1.2.5.	Röntgenstrukturanalyse von 5-Me	43
1.2.	Synthese der Naphthylamin-Komplexe	44
1.2.1.	Präparative Ergebnisse	45

1.2.1.1.	Benzanellierung.....	45
1.2.1.2.	BOC-Entschützung.....	47
1.2.2.	IR-Spektroskopie.....	50
1.2.3.	NMR-Spektroskopie	51
1.2.3.1.	NMR-Spektren der BOC-geschützten Verbindungen 6 , 9 und 12	51
1.2.3.2.	NMR-Spektren der entschützten Verbindungen 7 , 10 , 13 und 15	53
1.2.4.	Massenspektrometrie	56
1.2.4.1.	Massenspektren der geschützten Verbindungen 6 , 9 und 12	56
1.2.4.2.	Massenspektren der entschützten Verbindungen 7 , 10 , 13 und 15	57
1.2.5.	Röntgenstrukturen von 9 , 10 und 15	57
1.2.5.1.	Röntgenstrukturanalyse von 9	57
1.2.5.2.	Röntgenstrukturanalyse von 10	58
1.2.5.3.	Röntgenstrukturanalyse von 15	59
1.3.	Umlagerungsverhalten	60
1.3.1.	Versuche zur Umlagerung der geschützten Verbindungen 6 , 9 , 12	61
1.3.2.	Umlagerung der entschützten Verbindungen 7 , 10 , 13 und 15	61
1.3.2.1.	Präparative Ergebnisse	62
1.3.2.2.	NMR-Spektroskopie	64
1.3.2.3.	Massenspektrometrie	66
1.3.2.4.	Röntgenstrukturen der Verbindungen 11 und 14	67
1.3.2.5.	Kinetische Analysen	69
1.4.	Schützungsversuche der umgelagerten Komplexisomere	71
1.5.	N-Silylierung der Naphthylamin-Komplexe	75
1.5.1.	Synthese von Verbindung 17	76
1.5.1.1.	NMR-Spektroskopie von 17	76
1.5.1.2.	Massenspektrometrie von 17	77
1.5.1.3.	Röntgenstrukturanalyse von 17	77
1.5.2.	Umlagerungsverhalten von 17	78
1.5.2.1.	NMR-Spektroskopie von 18	79
1.5.2.2.	Massenspektrometrie von 18	80
1.5.3.	Berechnung der Molekülgeometrien	80
1.5.4.	Synthese von Verbindung 19	82
1.5.4.1.	NMR-Spektroskopie von 19	82
1.5.4.2.	Massenspektrometrie von 19	83
1.5.5.	Umlagerungsverhalten von 19	84
1.5.5.1.	NMR-Spektroskopie von 20	84
1.5.5.2.	Massenspektrometrie von 20	85

1.6.	Darstellung eines direkt silylierten Naphthalenkomplexes.....	85
1.6.1.	Silylierung von Diiodbenzol.....	86
1.6.1.1.	Präparative Ergebnisse	86
1.6.1.2.	NMR-Spektroskopie von 21	86
1.6.1.3.	Massenspektrometrie von 21	86
1.6.2.	Synthese des Carbenkomplexes 22	86
1.6.2.1.	IR-Spektroskopie von 22	87
1.6.2.2.	NMR-Spektroskopie von 22	87
1.6.2.3.	Massenspektrometrie von 22	87
1.6.3.	Benzanellierung zu Verbindung 23	88
1.6.3.1.	IR-Spektroskopie von 23	88
1.6.3.2.	NMR-Spektroskopie von 23	88
1.6.3.3.	Massenspektrometrie von 23	89
1.6.4.	Umlagerungsverhalten von 23	89
1.6.4.1.	NMR-Spektroskopie von 24	90
1.6.4.2.	Massenspektrometrie von 24	90
1.6.4.3.	Röntgenstrukturanalyse von 24	91
1.7.	Zusammenfassung der Arbeiten am Naphthalensystem	92
2.	Untersuchungen am Phenanthrensystem	97
2.1.	Vorstufensynthese.....	97
2.1.1.	BOC-Schützung von 4-Bromnaphthylamin zu 25	97
2.1.2.	Methylierung von 25 zu 26	98
2.1.3.	Synthese des <i>Fischer</i> -Carbenkomplexes 27	99
2.1.4.	IR-Spektroskopie von 27	99
2.1.5.	NMR-Spektroskopie von 27	99
2.1.6.	Massenspektrometrie von 27	100
2.2.	Synthese der 9-Aminophenanthren-Komplexe	100
2.2.1.	Präparative Ergebnisse	100
2.2.1.1.	Benzanellierung.....	101
2.2.1.2.	BOC-Entschützung.....	102
2.2.2.	IR-Spektroskopie.....	102
2.2.3.	NMR-Spektroskopie	103
2.2.3.1.	NMR-Spektren der BOC-geschützten Verbindungen 28 , 29 und 29-OL	103
2.2.3.2.	NMR-Spektren der entschützten Verbindungen 30 , 30-OL und 32	105
2.2.4.	Massenspektrometrie	108
2.2.4.1.	Massenspektren der BOC-geschützten Verbindungen 28 , 29 und 29-OL	108
2.2.4.2.	Massenspektren der entschützten Verbindungen 30 , 30-OL , 32	108

2.2.5.	Röntgenstrukturen der Verbindungen 28, 29, 30 und 32	109
2.2.5.1.	Röntgenstrukturanalyse zu 28	109
2.2.5.2.	Röntgenstrukturanalyse zu 29	110
2.2.5.3.	Röntgenstrukturanalyse zu 30	111
2.2.5.4.	Röntgenstrukturanalyse zu 32	112
2.3.	Umlagerungsverhalten	113
2.3.1.	Umlagerungsversuche der geschützten Verbindungen.....	113
2.3.2.	Umlagerungsversuche in Lösung	113
2.3.3.	Umlagerungsversuche in der Schmelze	114
2.3.3.1.	IR-Spektroskopie.....	116
2.3.3.2.	NMR-Spektroskopie von 31 und 33	117
2.3.3.3.	NMR-Spektroskopie von 34	118
2.3.3.4.	Massenspektrometrie von 31 und 33	119
2.3.3.5.	Massenspektrometrie von 34	119
2.3.3.6.	Röntgenstruktur der Verbindung 33	120
2.3.4.	Umlagerung enantiomerenangereicherter Edukte in der Schmelze	121
2.3.5.	Diskussion.....	123
2.4.	Synthese der 8-Aminophenanthren-Komplexe	125
2.4.1.	Präparative Ergebnisse	126
2.4.1.1.	Synthese von 35 und 36	126
2.4.1.2.	Analytik zu 35 und 36	126
2.4.1.3.	Synthese von 37 und 38	127
2.4.1.4.	Analytik von 37 und 38	127
2.4.1.5.	Synthese des Fischer-Carbenkomplexes 39	128
2.4.1.6.	Benzanellierung zu 40	129
2.4.1.7.	BOC-Entschützung zu 41	131
2.5.	Umlagerungsverhalten	133
2.5.1.	Umlagerungsversuche der geschützten Verbindung 41	133
2.5.2.	Umlagerung der entschützten Verbindung 42	133
2.5.2.1.	IR-Spektroskopie.....	135
2.5.2.2.	NMR-Spektroskopie	135
2.5.2.3.	Massenspektrometrie	136
2.6.	Zusammenfassung der Arbeiten am Phenanthrensystem	137
3.	Diskussion der Ergebnisse	139

D.	EXPERIMENTELLER TEIL	149
1.	Allgemeine Arbeitstechniken	151
2.	Chromatographische Verfahren	151
2.1.	Säulenchromatographie	151
2.2.	Dünnschichtchromatographie	152
3.	Analytik	152
3.1.	IR-Spektroskopie.....	152
3.2.	NMR-Spektroskopie	152
3.3.	Massenspektrometrie	153
3.4.	Röntgenstrukturanalyse.....	153
4.	Verwendete Substanzen	153
5.	Darstellung und Identifizierung der beschriebenen Verbindungen ...	154
5.1.	Vorstufensynthesen zu den Naphthylamin-Derivaten	154
5.1.1.	4-Brom- <i>N</i> -methylanilin (1) und 2,4-Dibrom- <i>N</i> -methylanilin (1a)	154
5.1.1.1.	Analytik zu 4-Brom- <i>N</i> -methylanilin (1)	155
5.1.1.2.	Analytik zu 2,4-Dibrom- <i>N</i> -methylanilin (1a).....	155
5.1.2.	<i>N</i> - <i>tert</i> .-Butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyaminobenzol (2).....	156
5.1.3.	4-Brom- <i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonylaminobenzol (3).....	157
5.1.4.	4-Brom- <i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyaminobenzol (4) und 2,4-Dibrom- <i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyaminobenzol (4a).....	158
5.1.4.1.	Analytik zu 4-Brom- <i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyaminobenzol (4)	159
5.1.4.2.	Analytik zu 2,4-Dibrom- <i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyaminobenzol (4a)	160
5.1.5.	Pentacarbonyl[(4-(<i>N</i> -methyl- <i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl)aminophenyl)ethoxy- carben]chrom(0) (5).....	161
5.1.6.	Pentacarbonyl[(4-(<i>N</i> -methyl- <i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl)aminophenyl)-methoxy- carben]chrom(0) (5-Me).....	162
5.2.	Benzanellierung zu den Naphthylamin-Derivaten	164
5.2.1.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-1- acetoxy-4-ethoxy-2,3-diethylnaphthalen]chrom(0) (6).....	164
5.2.2.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-4- ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (9).....	165

5.2.3.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-1-methoxy-2,3-diphenylnaphthalen]chrom(0) (12).....	167
5.2.4.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> -methyl)amino-1- <i>tert</i> .-butyldimethylsilyloxy-4-ethoxy-2,3-diethylnaphthalen]chrom(0) (15)	169
5.3.	Entschützung der BOC-geschützten Naphthylamine	170
5.3.1.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> -methyl)amino-1-acetoxy-4-ethoxy-2,3-diethylnaphthalen]chrom(0) (7).....	171
5.3.2.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (10).....	173
5.3.3.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diphenyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (13).....	174
5.4.	<i>N</i> -Silylierung der Naphthylamine	175
5.4.1.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> - <i>tert</i> .-butyldimethylsilyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (17).....	176
5.4.2.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> -triisopropylsilyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (19)	177
5.5.	Thermische Umlagerungen der Naphthylamin-Derivate	178
5.5.1.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(<i>N</i> -methyl)amino-8-acetoxy-5-ethoxy-6,7-diethylnaphthalen]chrom(0) (8).....	178
5.5.2.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(<i>N</i> -methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (11).....	180
5.5.3.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(<i>N</i> -methyl)amino-5-ethoxy-8-methoxy-6,7-diphenylnaphthalen]chrom(0) (14).....	181
5.5.4.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(<i>N</i> -methyl)amino-8- <i>tert</i> .-butyldimethylsilyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylnaphthalen]chrom(0) (16)	182
5.5.5.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(<i>N</i> - <i>tert</i> .-butyldimethylsilyl- <i>N</i> -methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (18).....	184
5.5.6.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(<i>N</i> -triisopropylsilyl- <i>N</i> -methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (20)	185
5.6.	Synthese und Umlagerung eines direkt silylierten Aromaten	187
5.6.1.	1-Triisopropylsilyl-4-iodbenzol (21)	187
5.6.2.	Pentacarbonyl [(4-Triisopropylsilylphenyl)ethoxycarben]chrom(0) (22).....	188
5.6.3.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[4-ethoxy-2,3-diethyl-7-triisopropylsilyl-1-methoxynaphthalen]chrom (0) (23).....	189
5.6.4.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[5-ethoxy-6,7-diethyl-2-triisopropylsilyl-8-ethoxynaphthalen]chrom (0) (24).....	191

5.7.	Vorstufensynthesen zu den Aminophenanthren-Derivaten	193
5.7.1.	4-Brom- <i>N</i> -tert.-butoxycarbonyl-1-naphthylamin (25)	193
5.7.2.	4-Brom- <i>N</i> -tert.-butoxycarbonyl- <i>N</i> -methyl-1-naphthylamin (26)	194
5.7.3.	1-Brom-5-nitronaphthalen (35)	195
5.7.4.	5-Brom-1-naphthylamin (36)	197
5.7.5.	5-Brom- <i>N</i> -tert.-butoxycarbonyl-1-naphthylamin (37)	198
5.7.6.	5-Brom- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -tert.-butoxycarbonyl-1-naphthylamin (38)	199
5.7.7.	Pentacarbonyl[(4-(<i>N</i> -tert.-butoxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)aminonaphthalen)ethoxycarben]chrom(0) (27)	201
5.7.8.	Pentacarbonyl[(5-(<i>N</i> -tert.-butoxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)aminonaphthalen)ethoxycarben]chrom(0) (39)	202
5.8.	Benzanellierung zu den Aminophenanthren-Derivaten	204
5.8.1.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(<i>N</i> -tert.-butoxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-1-methoxy-2,3-diphenylphenanthren]chrom(0) (28)	204
5.8.2.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(<i>N</i> -tert.-butoxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (29)	206
5.8.3.	9-(<i>N</i> -tert.-Butoxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren (29-OL)	208
5.8.4.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(<i>N</i> -methyl)amino-1-tert.-butyldimethylsilyloxy-4-ethoxy-2,3-diethylphenanthren]chrom(0) (32)	209
5.8.5.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[8-(<i>N</i> -tert.-butoxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (40)	211
5.9.	Entschützung der BOC-geschützten Aminophenanthrene	213
5.9.1.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(<i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (30)	213
5.9.2.	9-(<i>N</i> -Methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren (30-OL)	215
5.9.3.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[8-(<i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (41)	216
5.10.	Thermische Umlagerungen der Aminophenanthrene	218
5.10.1.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[10-(<i>N</i> -methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxyphenanthren]chrom(0) (31)	218
5.10.2.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[10-(<i>N</i> -methyl)amino-8-tert.-butyldimethylsilyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylphenanthren]chrom(0) (33)	219
5.10.3.	Hexacarbonyl[μ -(1,2,3,4,4a,10a- η^6 :4b,5,6,7,8,8a- η^6 -[10-(<i>N</i> -methyl)amino-8-tert.-butyldimethylsilyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylphenanthren])]dichrom(0) (34)	221
5.10.4.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[1-(<i>N</i> -methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxyphenanthren]chrom(0) (42)	222

E.	ANHANG	225
1.	Röntgenstrukturanalysen	227
1.1.	Pentacarbonyl[(4-(<i>N</i> -methyl- <i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl)aminophenyl)methoxycarben]chrom(0) (5-Me).....	227
1.2.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (9).....	232
1.3.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (10).....	241
1.4.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(<i>N</i> -methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (11).....	249
1.5.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(<i>N</i> -methyl)amino-5-ethoxy-8-methoxy-6,7-diphenylnaphthalen]chrom(0) (14).....	257
1.6.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> -methyl)amino-1- <i>tert</i> .-butyldimethylsilyloxy-4-ethoxy-2,3-diethylnaphthalen]chrom(0) (15)	267
1.7.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> - <i>tert</i> .-butyldimethylsilyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (17).....	276
1.8.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[5-ethoxy-6,7-diethyl-2-triisopropylsilyl-8-methoxynaphthalen]chrom (0) (24)	285
1.9.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(<i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino- 4-ethoxy-1-methoxy-2,3-diphenylphenanthren]chrom(0) (28)	301
1.10.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(<i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino- 4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (29)	311
1.11.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(<i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (30)	321
1.12.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(<i>N</i> -methyl)amino-1- <i>tert</i> .-butyldimethyl- silyloxy-4-ethoxy-2,3-diethylphenanthren]chrom(0) (32).....	330
1.13.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[10-(<i>N</i> -methyl)amino-8- <i>tert</i> .-butyldimethyl- silyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylphenanthren]chrom(0) (33).....	339
2.	Ausgewählte NMR-Spektren	349
2.1.	Pentacarbonyl[(4-(<i>N</i> -methyl- <i>N</i> - <i>tert</i> .-butyloxycarbonyl)aminophenyl)ethoxycarben]chrom(0) (5).....	352
2.2.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(<i>N</i> -methyl)amino-1-acetoxy-4-ethoxy-2,3-diethylnaphthalen]chrom(0) (7).....	353

2.3.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-8-acetoxy-5-ethoxy-6,7-diethylnaphthalen]chrom(0) (8).....	354
2.4.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N- <i>tert.</i> -butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (9).....	356
2.5.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (10).....	357
2.6.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (11).....	358
2.7.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N- <i>tert.</i> -butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-1-methoxy-2,3-diphenylnaphthalen]chrom(0) (12).....	359
2.8.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diphenyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (13).....	360
2.9.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-5-ethoxy-8-methoxy-6,7-diphenylnaphthalen]chrom(0) (14).....	360
2.10.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-1- <i>tert.</i> -butyldimethyl- silyl-oxy-4-ethoxy-2,3-diethylnaphthalen]chrom(0) (15)	362
2.11.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-8- <i>tert.</i> -butyldimethyl- silyl-oxy-5-ethoxy-6,7-diethylnaphthalen]chrom(0) (16)	363
2.12.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N- <i>tert.</i> -butyldimethylsilyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (17).....	364
2.13.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N- <i>tert.</i> -butyldimethylsilyl- <i>N</i> -methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (18).....	364
2.14.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-triisopropylsilyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (19)	365
2.15.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-triisopropylsilyl- <i>N</i> -methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (20)	366
2.16.	Pentacarbonyl [(4-Triisopropylsilylphenyl)ethoxycarben]chrom(0) (22)	367
2.17.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[4-ethoxy-2,3-diethyl-7-triisopropylsilyl-1-methoxynaphthalen]chrom (0) (23)	368
2.18.	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[5-ethoxy-6,7-diethyl-2-triisopropylsilyl-8-methoxynaphthalen]chrom (0) (24)	369
2.19.	Pentacarbonyl[(4-(N- <i>tert.</i> -butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)aminonaphthalen)-ethoxycarben]chrom(0) (27).....	370
2.20.	9-(N- <i>tert.</i> -Butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren (29-OL).....	371

2.21.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(N-tert.-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (29)	371
2.22.	9-(N-Methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren (30-OL).....	373
2.23.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (30)	373
2.24.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[10-(N-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxyphenanthren]chrom(0) (31)	375
2.25.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(N-methyl)amino-1-tert.-butyldimethyl- silyloxy-4-ethoxy-2,3-diethylphenanthren]chrom(0) (32).....	376
2.26.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[10-(N-methyl)amino-8-tert.-butyldimethyl- silyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylphenanthren]chrom(0) (33).....	378
2.27.	Hexacarbonyl[[μ -(1,2,3,4,4a,10a- η^6 :4b,5,6,7,8,8a- η^6 -[10-(N-methyl)amino-8-tert.-butyldimethylsilyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylphenanthren]]]dichrom(0) (34).....	379
2.28.	Pentacarbonyl[(5-(N-tert.-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)aminonaphthalen)ethoxy-carben]chrom(0) (39).....	381
2.29.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[8-(N-tert.-butyloxycarbonyl- <i>N</i> -methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (40)	382
2.30.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[8-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (41)	383
2.31.	1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[1-(N-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxyphenanthren]chrom(0) (42)	384
3.	Umlagerungskurven	386
4.	Verzeichnis der numerierten Verbindungen	394
5.	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	397
6.	Publikationsliste	398
6.1.	Publikationen.....	398
6.2.	Posterbeiträge	398
7.	Lebenslauf	399

A. Einleitung

Ein aus der technischen Anwendung nicht mehr wegzudenkendes Konzept ist der Einsatz von Schablonen, wie etwa negativer Gußformen oder Montageplatinen, die die Produktion von modularen Formbauteilen oder den direkten Aufbau hochkomplexer Produkte aus kleinen, einfachen Bausteinen ermöglichen. Die Leistungsfähigkeit dieses Konzepts wird um so deutlicher, wenn man sich vergegenwärtigt, daß es von der Natur bereits seit Urzeiten auf der mikroskopischen wie auch der nanoskopischen Ebene angewendet wird, so erfolgt beispielsweise die intrazelluläre DNA-Replikation durch Kondensation kleiner Aminosäureeinheiten entlang eines DNA-Halbstrangs, der als Schablone oder Templat für den Aufbau einer neuen Helix dient.

Infolge der in den letzten Jahren aufgekommenen Diskussion um Schlagworte wie „green chemistry“ oder „Atomökonomie“ lag es nahe, die hocheffiziente und ökonomische Templat-Strategie auch auf den Bereich der klassischen chemischen Synthese auszudehnen, was *D.H. Busch* bereits 1964 dazu veranlaßte, den Begriff „templated synthesis“ (Templatsynthese) im Zusammenhang mit der Synthese von tetradentaten Liganden zu prägen, die sich infolge einer Kondensation von Aminobenzaldehyd nach Präorganisation um ein Metallion herum bildeten¹. In der Folgezeit war auf diesem Gebiet eine rege Forschungstätigkeit zu verzeichnen, allesamt mit dem Ziel, hocheffiziente Synthesemethoden für komplexe Verbindungen zu entwickeln, die sich um, an oder innerhalb einer als Templat dienenden Struktur formen, um Nebenreaktionen zu minimieren oder Reaktionen überhaupt erst zu ermöglichen. Bemerkenswerte Ergebnisse konnten hierbei zum Beispiel in der Synthese von Rotaxanen und Catenanen erzielt werden, deren Edukte nach Koordination um ein Metalltemplat herum den Ringschluß zum verknüpften Makromolekül vollführten². Als

¹ G.A. Melson, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4834.

² z.B.: J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319; G.M. Hübner, J. Gläser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 395; *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1999**, 38, 383.

Beispiel für eine Synthese innerhalb eines Templats kann die Synthese eines Acetylcholinesterase-Inhibitors dienen, der innerhalb der aktiven Kavität des Enzyms als Templat nach Anbindung der passenden Reaktanden und deren nachfolgender Verknüpfung gebildet wird³. In neuerer Zeit ist insbesondere im Rahmen der Syntheseanstrengungen zu Kohlenstoffnanoröhren eine Vielzahl an templatgestützten Synthesen entwickelt worden⁴.

Ein großes Interesse an effizienten Methoden und Synthesen für den hochselektiven Aufbau komplexer Strukturen besteht naturgemäß in der organischen Chemie, was den Templatgedanken gerade in diesem Bereich sehr attraktiv macht. So konnten bereits 1975 von *K.H. Dötz* hochfunktionalisierte hydrochinoide Strukturen durch [3+2+1]-Benzanellierung an einem Metalltemplat erhalten werden, was nachfolgend auch zur Synthese verschiedener Naturstoffe und Antibiotika ausgenutzt wurde (s. hierzu auch B.1.3.3). Ein besonders attraktiver Gedanke im Rahmen der Templatsynthese ist es, das Templat innerhalb einer Reaktionssequenz mehrfach zu nutzen, was eine Erweiterung der bisherigen zumeist stöchiometrischen Ansätze darstellen würde. So ist es vorstellbar, nacheinander verschiedene Bereiche eines Moleküls mittels eines Templats für eine Reaktion zu aktivieren, was den Zugang zu hochselektiven Synthesen eröffnet, aber eine Translokation des Templats zwischen diesen Regionen erforderlich macht. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit einem Konzept zur Realisierung der Translokation eines Chromtemplats auf der Oberfläche ausgedehnter polyaromatischer Systeme und versucht auf diese Weise, den Templatgedanken tiefer in der organischen Synthese zu verankern.

³ a) W.G. Lewis, L.G. Green, F. Grynszpan, Z. Radić, P.R. Carlier, P. Taylor, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1053; b) R. Nguyen, I. Huc, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1774; c) Übersicht: S. Borman, *Chem. Eng. News* **2002**, *11*, 29.

⁴ T. Shimizu, M. Masuda, H. Minamikawa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1401.

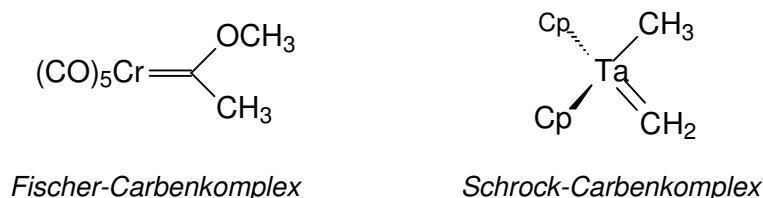
B. Allgemeiner Teil

1. Übergangsmetall-Carbenkomplexe

1.1. Klassifizierung

Neben den stabilen freien N-heterocyclischen Carbenen (NHC-Carbenen), die erstmals von *Arduengo* 1991 dargestellt wurden⁵, leiten sich Metall-Carbenkomplexe ab von den Metallcarbonyl-Komplexen, in denen ein CO formal durch ein Carben :CR_2 ersetzt wurde⁶. Sie sind damit Beispiele für die Stabilisierung kurzlebiger Moleküle in der Koordinationssphäre eines Metalls und werden modern definiert als Verbindungen, in denen eine formale Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung vorliegt.

Man unterscheidet im allgemeinen zwei verschiedene Typen von Carbenkomplexen, zum einen die des *Fischer-Typs*⁷ und zum anderen die des *Schrock-Typs*⁸ (Schema 1).



Schema 1: Klassifizierung von Carbenkomplexen

⁵ A.J. Arduengo, III, R.L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361; s.a.: A.J. Arduengo, III, R. Krafczyk, *Chem. i. u. Z.* **1998**, 32, 6.

⁶ Nach IUPAC-Empfehlung sollen diese Verbindungen als *Alkyliden-Komplexe* bezeichnet werden, da der Begriff *Carben* dem freien Teilchen :CR_2 vorbehalten bleiben soll; in dieser Dissertation wird aber der weit verbreitete Begriff *Carben-Komplex* Verwendung finden.

⁷ E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.

⁸ R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 96.

Der generelle Unterschied ist hierbei im Aufbau des jeweiligen Komplexes zu finden. Der *Fischer*-Carbenkomplex besteht aus einem Übergangsmetall in niedrigerer Oxidationszahl, es stehen somit d-Elektronen für die Rückbindung zum Carben-C zur Verfügung. Die Liganden des Metalls haben

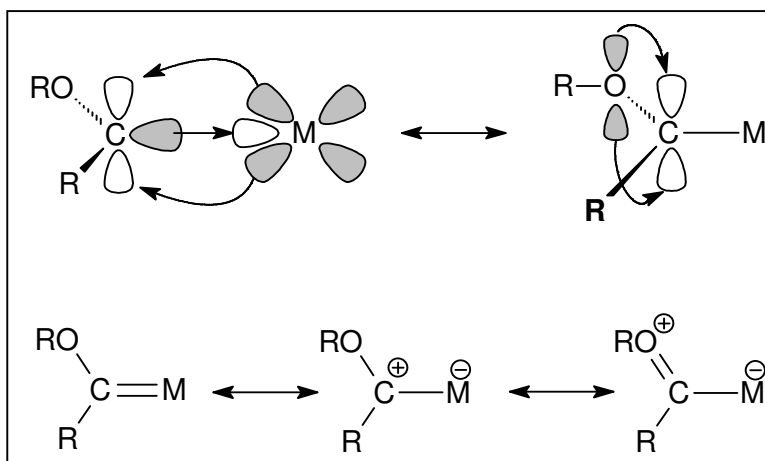


Abb. 1: Stabilisierungsmöglichkeiten des Fischer-Typs (grau schraffierte Orbitale gelten als besetzt, nicht als phasen-different)

ausgeprägte π -Akzeptor-Eigenschaften und das Carben-C-Atom liegt im Singulett-Zustand vor; es ist stark elektrophil und meist zusätzlich donorsubstituiert. Stabilisiert wird dieser Komplex durch eine ausgeprägte σ -Donor/ π -Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Carben-C und Metall, sowie zwischen Carben-C und Heteroatom (Abb. 1). Dies hat zur Folge, daß das C-Atom eine starke, positive Formalladung aufweist und damit eine große Ähnlichkeit in der Reaktivität zur Carbonsäure und deren Derivaten zu finden ist. Dieser Zusammenhang wird auch durch Betrachtung der Verbindungen anhand des hauptsächlich von *R. Hoffmann* geprägten Isolobalkonzepts deutlich⁹, nach der die Frontorbitale des ML_5 -Fragmentes energie- und symmetrieähnlich denen einer Carbonylgruppe sind.

Schrock-Carbenkomplexe sind invers aufgebaut. Das Zentralmetall ist meist ein frühes Übergangsmetall in allgemein höheren Oxidationsstufen, die d-Orbitale sind somit nur gering und meist einzeln besetzt. Die Liganden sind ausgeprägte π -Donoren und das Carben-C-Atom liegt bei diesen Verbindungen im Triplett-Zustand vor; es ist stark nukleophil und daher

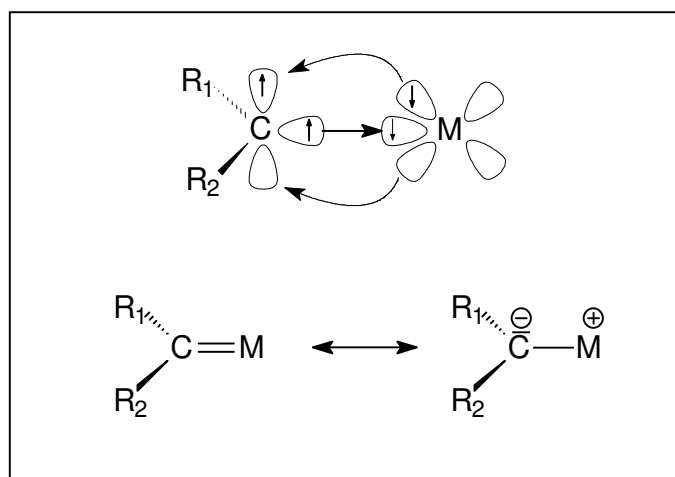


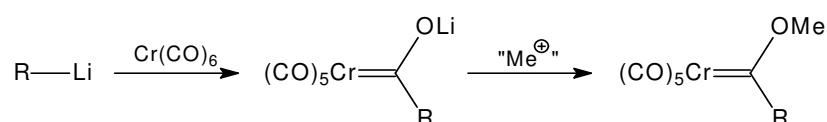
Abb. 2: Stabilisierungsmöglichkeiten des Schrock-Typs

⁹ R. Hoffmann, *Science* **1981**, 211, 995 b) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.

normalerweise auch nicht donorsubstituiert. Dieser Komplextyp stabilisiert sich durch eine σ/π -Wechselwirkung zwischen den einfach besetzten Orbitalen des Carben-Kohlenstoffs mit den schwach besetzten d-Orbitalen des Zentralmetalls (Abb. 2). Sie zeigen starke Ähnlichkeiten in der Reaktivität zu Ylid-Verbindungen, wie sie als Wittig-Reagenzien¹⁰ Einsatz finden. Als Beispiel mag das Tebbe-Reagenz¹¹ angeführt werden, das als eine der sanftesten Methoden zur Carbonyl-Olefinierung eingesetzt wird. Als Methylenttransfer-Reagenz wird dabei der Schrock-Carbenkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ gebildet.

1.2. Darstellung von Fischer-Carbenkomplexen

In der klassischen Syntheseroute für Fischer-Carbenkomplexe, wie sie ursprünglich auch von *E.O. Fischer* 1964 angewandt wurde, wird ein Hexacarbonylmetall-Komplex der 6. Nebengruppe, meist $\text{Cr}(\text{CO})_6$, mit einem Organolithium-Reagenz umgesetzt, welches nukleophil an ein Carbonyl-C als Elektrophil in der Metallsphäre addiert⁷. Nachfolgende Alkylierung des gebildeten Lithium-Acylchromats mit Trialkyloxoniumtetrafluoroboraten oder Alkyl-trifluormethansulfonaten führt dann zum gewünschten Fischer-Carbenkomplex (Schema 2).



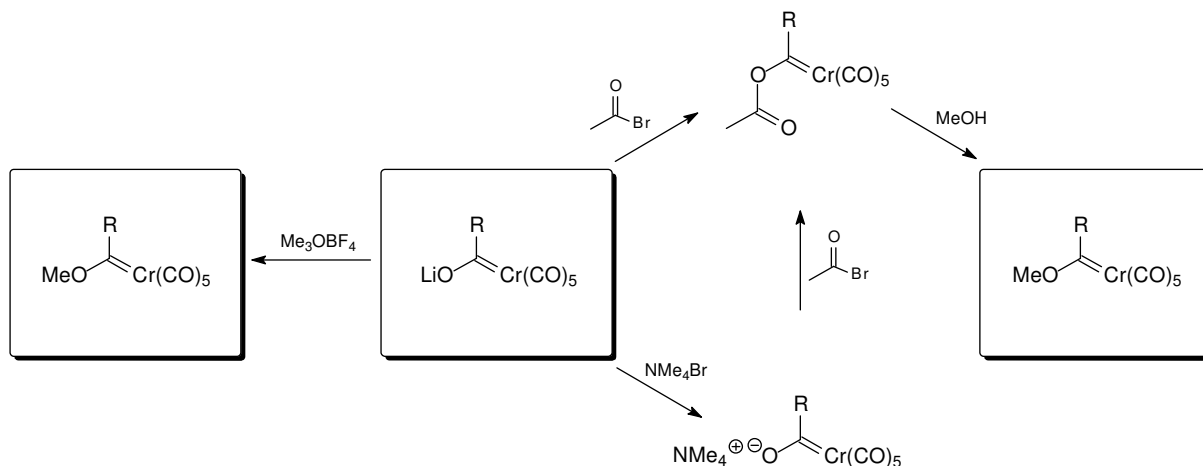
Schema 2: Fischer Route

Auch die Umsetzung des Acylmetallats mit Acetylbromid oder Pivaloylchlorid zu einem hochreaktiven Acyloxycarbenkomplex und die anschließende Alkoholyse mit einem Alkohol liefert gute Ausbeuten (Schema 3). Weiterhin gibt es die Möglichkeit, das Acylmetallat durch Kationenaustausch mit NH_4Br in eine stabile und somit gut lagerfähige Form zu überführen. Diese Route bietet sich auch für temperaturempfindliche Carbenkomplexe, wie beispielsweise ortho-donorsubstituierte Arylcarbenkomplexe, an, da die Temperatur während der Esterbildungs- und Esterverseifungssequenz nicht über -20°C hinauszugehen braucht und die sonst häufige Nebenreaktion der Decarbonylierung des Pentacarbonylkomplexes unter Ausbildung eines Tetracarbonylchelate-Komplexes zurückgedrängt werden kann. Ein weiterer

¹⁰ G. Wittig, G. Geißler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 44, 580.

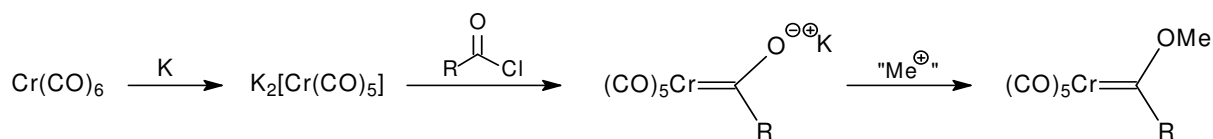
¹¹ F.N. Tebbe, G.W. Parsall, G.S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611.

Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, chirale Alkohole für die Verseifung einzusetzen, wodurch ein Zugang zu optisch aktiven Carbenkomplexen eröffnet wird¹².



Schema 3: Möglichkeiten zur Methylierung des Acylchromats

Ein alternativer Zugang zu den *Fischer*-Carbenkomplexen wurde von *M.F. Semmelhack* und *L.S. Hegedus* entwickelt und geht ebenfalls von einem Hexacarbonylmetall-Komplex aus, welcher durch Reduktion mit C_8K , elementarem Kalium oder Kaliumnaphthalid in das Dikaliumpentacarbonylmetallat(-II) überführt wird¹³. Nachfolgend wird dieses dann mit einem Säurechlorid umgesetzt und das gebildete Kalium-Acylmetallat analog der *Fischer*-Route weiter umgesetzt (Schema 4).



Schema 4: Semmelhack/Hegedus-Route

¹² J. Barluenga, J.M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1392.

¹³ a) K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 950; b) C.W. Rees, E. von Angerer, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 420; c) M.F. Semmelhack, G.R. Lee, *Organometallics* **1987**, *6*, 1839; d) R. Imwinkel, L.S. Hegedus, *Organometallics* **1988**, *7*, 702; e) M.A. Schwindt, T. Lejon, L.S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814; f) M.A. Schwindt, J.R. Miller, L.S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 143.

1.3. Eigenschaften von Fischer-Carbenkomplexen

Fischer-Carbenkomplexe besitzen mittlerweile ein breites Anwendungsspektrum in der synthetischen organischen Chemie da sie leicht zugänglich, ausreichend stabil und sehr vielseitig einsetzbar sind¹⁴ (Abb. 3).

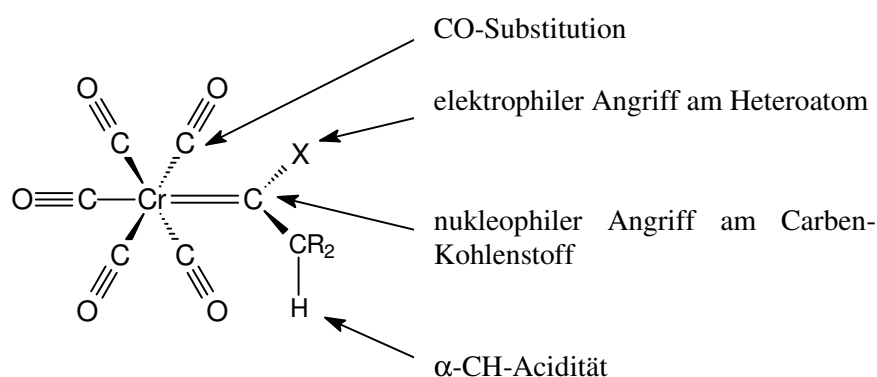


Abb. 3: Angriffspunkte an Fischer-Carbenkomplexen

1.3.1. Carbonylanaloge Reaktionen

Bedingt durch ihre Analogie zu den isolobalen Carbonylverbindungen lassen sich viele bereits bekannte Reaktionen auch auf die Carbenkomplexe übertragen. So wurden sie erfolgreich als Methylenkomponente in Aldolreaktionen¹⁵ wie als Nukleophil in Michael-Additionen¹⁶ eingesetzt, da die hohe α-CH-Acidität¹⁷ des Carbenliganden die Bildung von enolartigen Strukturen durch Deprotonierung mit entsprechenden Basen erlaubt. Weiterhin ist die nukleophile Addition von Lewis-Basen an Carbenkomplexe möglich, wobei neben der

¹⁴ a) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss: „*Transition Metal Carbene Complexes*“, VCH, Weinheim, **1983**; b) „Carbenkomplexe in der Organischen Synthese“: K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 587; c) A. de Meijere, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 61; d) W.D. Wulff, *Organometallics* **1998**, 17, 3116; e) K.H. Dötz, H.C. Jahr, in *Carbene Chemistry – From fleeting intermediates to powerful reagents*; G. Bertrand (Ed.), FontisMedia, Lausanne, Marcel Dekker, New York, **2002**, 231.

¹⁵ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 537.

¹⁶ B.A. Anderson, W.D. Wulff, A. Rahm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4602.

¹⁷ C.P. Casey, R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1230

1,2-Addition von Thiolen, primären/sekundären Aminen oder Aryllithiumverbindungen¹⁸ am Carben-C im Falle von α,β -ungesättigten Carbenkomplexen auch die konkurrierende 1,4-Addition im Sinne einer vinylogenen Michael-Reaktion zu beobachten ist¹⁹.

Von hohem synthetischen Interesse sind weiterhin Cycloadditionsreaktionen, wie die seit langem bekannten Cyclopropanierungen von Alkenen²⁰, [3+2]-Cycloadditionen mit 1,3-Dipolen²¹, thermische [2+2]-Cycloadditionen mit elektronenreichen Alkenen (Enolether, Ketenacetale)²² und die Verwendung der Carbenkomplexe in intramolekularen Pauson-Khand Reaktionen²³.

Einen besonderen Aspekt in der organischen Synthese bieten α,β -ungesättigte Carbenkomplexe, die als Dienophil in der Diels-Alder Reaktion²⁴ eingesetzt werden können. Frühe Studien hierzu haben gezeigt, daß die Reaktivität und Regioselektivität der Fischer-Carbenkomplexe signifikant erhöht und vergleichbar mit denen der AlCl_3 -katalysierten Diels-Alder-Reaktionen der isolobalen Carbonylverbindungen ist (Schema 5)²⁵.

Desweiteren sind Fälle bekannt, in denen die Präsenz des Metall-Fragments auch die Stereoselektivität teilweise beträchtlich erhöht²⁶.

¹⁸ Thiole: E.O. Fischer, M. Leupold, C.G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 150; Amine: E.O. Fischer, M. Leupold, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 599; Aryllithiumverbindungen: C.P. Casey, T.J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833; E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 656.

¹⁹ E.O. Fischer, F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, C47; C.P. Casey, W.R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 345; E.O. Fischer, H.J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 57; C.P. Casey, W.R. Brunsvold, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 391.

²⁰ a) K.H. Dötz, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356 b) K.H. Dötz, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966 c) A. Wienand, H.-U. Reissig, *Organometallics* **1990**, *9*, 3133 d) J. Pfeiffer, M. Nieger, K.H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1011.

²¹ K.S. Chan, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5229; K.S. Chan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 2602.

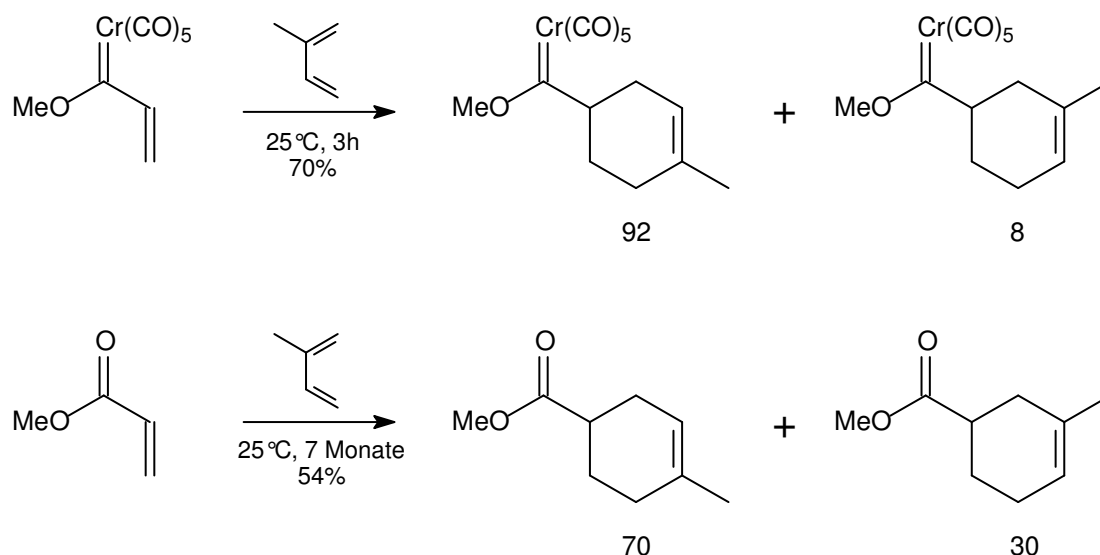
²² K.L. Faron, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8727.

²³ a) F. Camps, J.M. Moretó, S. Ricart, J.M. Viñas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1470; b) K.H. Dötz, J. Christoffers, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, C58.

²⁴ W.D. Wulff, W.E. Bauta, R.W. Kaesler, P.J. Lackford, R.A. Miller, C.K. Murray, D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *114*, 3642.

²⁵ W.D. Wulff, D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6726.

²⁶ W.D. Wulff, W.E. Bauta, R.W. Kaesler, P.J. Lackford, R.A. Miller, D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642.



Schema 5: Diels-Alder-Reaktion eines Fischer-Carbenkomplexes und seines Isolobalanalogons

1.3.2. Transmetallierungen

Das aktuelle Interesse der Forschung liegt auf katalytischen Transmetallierungsreaktionen, in denen der Transfer des Carbenliganden von einem Gruppe 6-Metall (Cr, W) auf verschiedene andere Metallzentren untersucht wird²⁷. Die hierbei erhaltenen Carbenkomplexe weisen häufig eine bemerkenswert veränderte Reaktivität verglichen mit den Ausgangskomplexen auf. Waren diese Reaktionen an *Fischer*-Carbenkomplexen bis vor kurzem noch gänzlich unbekannt, so beobachtete *Sierra* 1998 erstmals die Bildung von Alkenen durch Dimerisierung von Carbenkomplexen in Gegenwart katalytischer Mengen eines Pd-Katalysators²⁸. Seitdem ist eine zunehmende Anzahl an Reaktionen, in denen Gruppe 6-*Fischer*-Carbenkomplexe als stöchiometrisches Reagenz und eine Übergangsmetallkomponente als Katalysator eingesetzt wurden, zu verzeichnen. Mittlerweile sind Cr-Pd²⁹, Cr-Rh³⁰, Cr-Ni³¹ und Cr-Cu³²-Austauschreaktionen bekannt, auch konnten

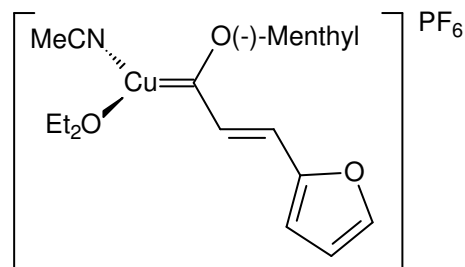
²⁷ S.-T. Liu, K. R. Reddy, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 315.

²⁸ M.A. Sierra, M.J. Mancheño, E. Sáez, J.C. del Amo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6812.

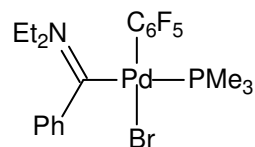
²⁹ M.A. Sierra, J.C. del Amo, M.J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 851; M.A. Sierra, J.C. del Amo, M.J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, M.R. Torres, *Chem. Commun.* **2002**, 1842; H. Sakurai, K. Tanabe, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **1999**, 309; H. Sakurai, K. Tanabe, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **2000**, 168; M. Yamane, Y. Ishibashi, H. Sakurai, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **2000**, 174.

³⁰ R. Aumann, I. Göttker-Schnetmann, R. Fröhlich, O. Meyer, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2545; R. Aumann, I. Göttker-Schnetmann, R. Fröhlich, O. Meyer, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3209; I. Göttker-Schnetmann, R.

einige transmetallierte Carbenkomplexe isoliert werden (Abb. 4^{29,33}), was die mechanistische Untersuchung dieser Austauschprozesse erlaubte. Mittlerweile finden diese Prozesse daher auch Anwendung in der synthetischen Chemie.



Barluenga (2001)



Espinete (2002)

Abb. 4: Isolierte Vertreter transmetallierter Carbenkomplexe

So konnte Barluenga *et al.*, ausgehend von einem Vinylchromcarbenkomplex, durch Transmetallierung einen Rhodiumkomplex erhalten, der bei der Reaktion selbst mit elektronenarmen terminalen Alkinen mit hoher Regioselektivität infolge einer [3+2]-Cycloaddition Cyclopentenone bildete (Schema 6)³⁴. Ausgehend vom Vinylchromcarbenkomplex wäre infolge einer [3+2+1]-Cycloaddition die Bildung von Hydrochinonen zu erwarten gewesen.

Als Erklärung für dieses veränderte Reaktionsverhalten und die hohe Regioselektivität wird die Bildung eines 2,5-Rhodacyclohexadiens postuliert, der durch einen Diels-Alder-Cyclisierungsschritt ausgehend vom Rhodium-Carbenkomplex und dem Alkin gebildet wird. Die sterische Wechselwirkung zwischen Alkin substituent und der Rhodiumligandensphäre wäre somit für die Produktbildung ausschlaggebend (Schema 7).

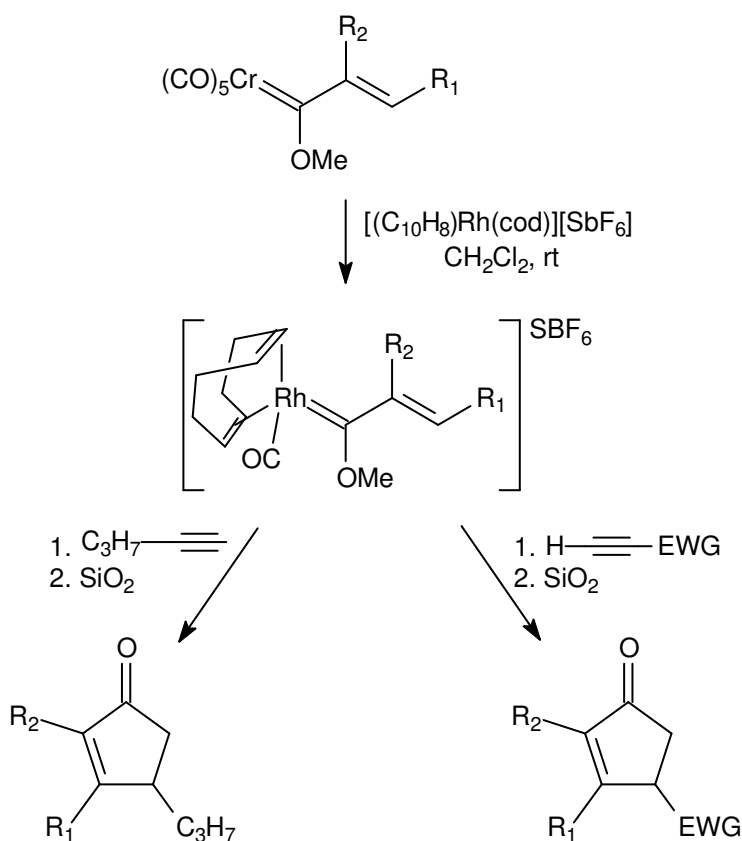
Aumann, *Organometallics* **2001**, 20, 346; I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, K. Bergander, *Organometallics* **2001**, 20, 3574.

³¹ J. Barluenga, P. Barrio, L.A. López, M. Tomás, S. García-Granda, C. Álvarez-Rúa, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 3008.

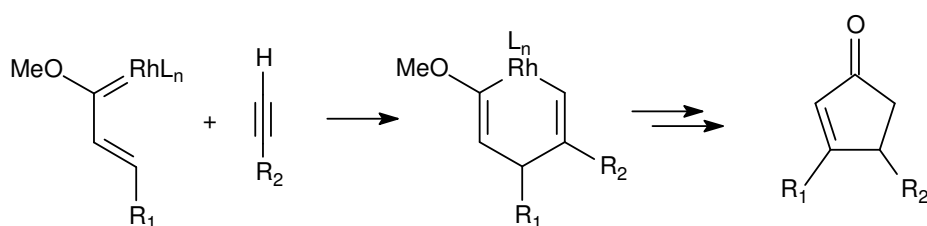
³² J. Barluenga, L.A. López, O. Löber, M. Tomás, S. García-Granda, J. Borge, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 3392.

³³ C. Albéniz, P. Espinete, R. Manrique, A. Pérez-Mateo, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 2363.

³⁴ J. Barluenga, R. Vicente, L.A. López, E. Rubio, M. Tomás, C. Álvarez-Rúa, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 471.



Schema 6: Transmetallierung zu einem Rh-Carbenkomplex

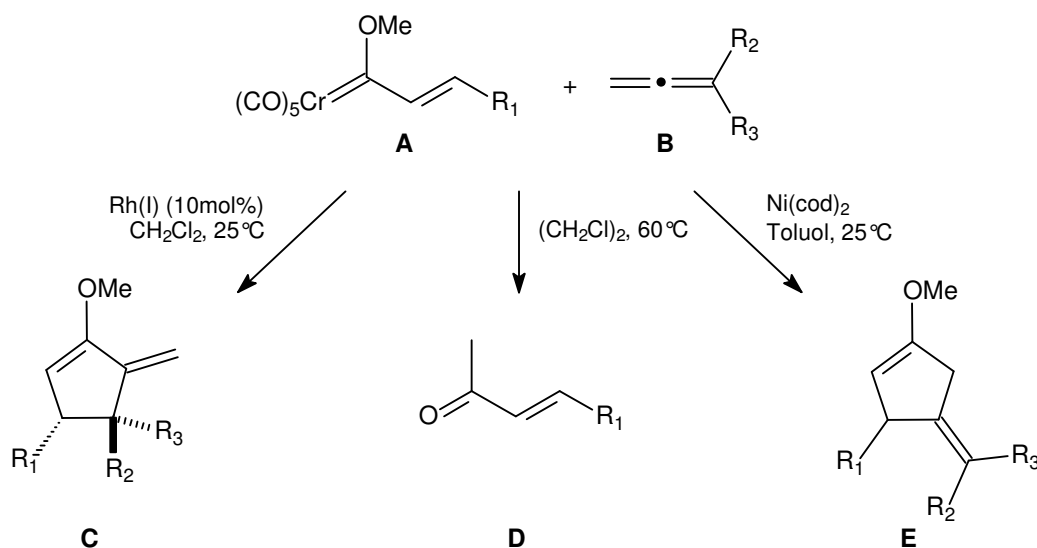


Schema 7: Bildung eines Rhodacyclus als produktbestimmendes Intermediat

Der Einfluß des Zentralmetalls auf das Reaktionsverhalten konnte deutlich an der Reaktion von Allenen mit *Fischer*-Chromcarbenkomplexen gezeigt werden (Schema 8)³⁵. Setzt man einfache Phenyl- oder Methylallene (**B**) mit Komplex **A** um, so bildet sich in Abwesenheit eines zur Transmetallierung befähigten Metalls infolge einer Metathesereaktion unter [2+2]-Cycloaddition und saurer Hydrolyse **D**. In Gegenwart katalytischer Mengen eines Rh(I)-Salzes kann hingegen infolge einer [3+2]-Cycloaddition mit der höher substituierten

³⁵ J. Barluenga, R. Vicente, P. Barrio, L.A. López, M. Tomás, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5975.

Doppelbindung des Allens ausschließlich die Bildung von **C** unter hoher Chemo-, Regio- und Stereoselektivität beobachtet werden. Wird als Transmetallierungsreagenz eine Ni(0)-Verbindung zugesetzt, so wird stattdessen die geringer substituierte Doppelbindung des Allens in die [3+2]-Cycloaddition einbezogen und man erhält wiederum mit hoher Selektivität ausschließlich **E**.

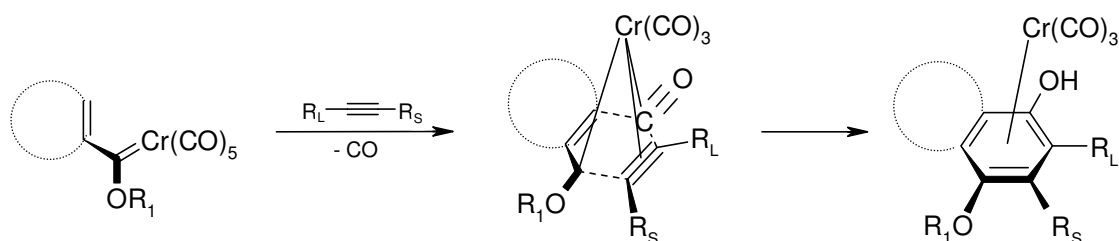


Schema 8: Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens vom Zentralmetall

1.3.3. [3+2+1]-Benzanellierung

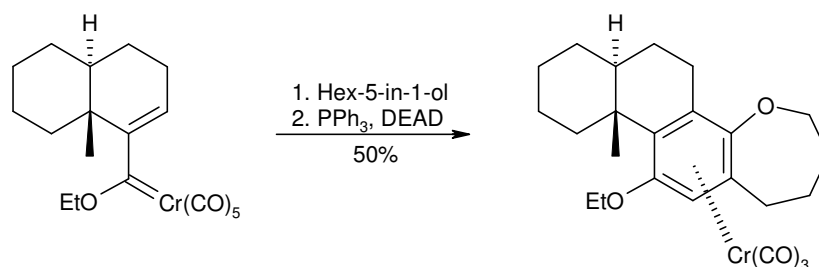
Die wohl vielseitigste Anwendungsmöglichkeit bieten die α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexe allerdings in ihrem Reaktionsverhalten mit Alkinen. Infolge einer [3+2+1]-Cycloaddition (Dötz-Reaktion)³⁶ ermöglichen sie hierbei den Aufbau von tricarbonylchrom-komplexierten hochsubstituierten Phenolen in einem Reaktionsschritt, wobei eine hohe Chemo-, Regio- und Stereoselektivität zu beobachten ist. Das Zentralmetall dient hierbei bedingt durch seine oktaedrische Koordination als Templat für den Ringaufbau, indem es die Reaktanden in seiner Koordinationssphäre zueinander ausrichtet und somit erst den Ringschluß und die damit einhergehende hohe Selektivität ermöglicht (Schema 9).

³⁶ a) K.H.Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 644; b) K.H. Dötz, P. Tomuschat, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 187; c) "Chromium-templated benzannulation and haptotropic metal migration", K.H. Dötz, B. Wenzel, H.C. Jahr, in F. Vögtle, K.H. Dötz, C.A. Schalley (Hrsg.): *Templates in Chemistry I, Top. Curr. Chem.* **2004**, 248, 63.



Schema 9: Schematische chromvermittelte [3+2+1]-Benzanellierung

Die Benzanellierung toleriert eine große Bandbreite an funktionellen Gruppen innerhalb der Reaktanden, was sie in Hinblick auf die milden Reaktionsbedingungen und die hohen Selektivitäten unter anderem für die Naturstoffsynthese³⁷ interessant macht (Schema 10).



Schema 10: Stereoselektive Synthese eines metallmodifizierten Benzoxepinderivats³⁸

Weiterhin bietet sie einen eleganten Zugang zu den tricarbonylchromkomplexierten aromatischen Komplexsystemen, die aufgrund ihrer besonderen Rolle im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel B.2 ausführlich behandelt werden.

Neben der Benzanellierung zu den Hydroxyarenen kann die Reaktion von α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen mit Alkinen auch zu verschiedenen anderen Reaktionsprodukten führen, wobei vorrangig Cyclobutenone, Indene und Furane zu nennen sind. Die Chemoselektivität ist hierbei hauptsächlich auf die Natur des Metalls und auf die Donorfähigkeit der Carbensubstituenten zurückzuführen; so führen starke Heteroatomdonoren, wie sie in den Aminocarbenkomplexen vorliegen, ausschließlich zur Bildung von Fünfringen, da die CO-Insertion aufgrund der erhöhten Rückbindungstendenz vom Metall zu den Carbonylliganden nicht erfolgt³⁹. Weiterhin haben aber auch das

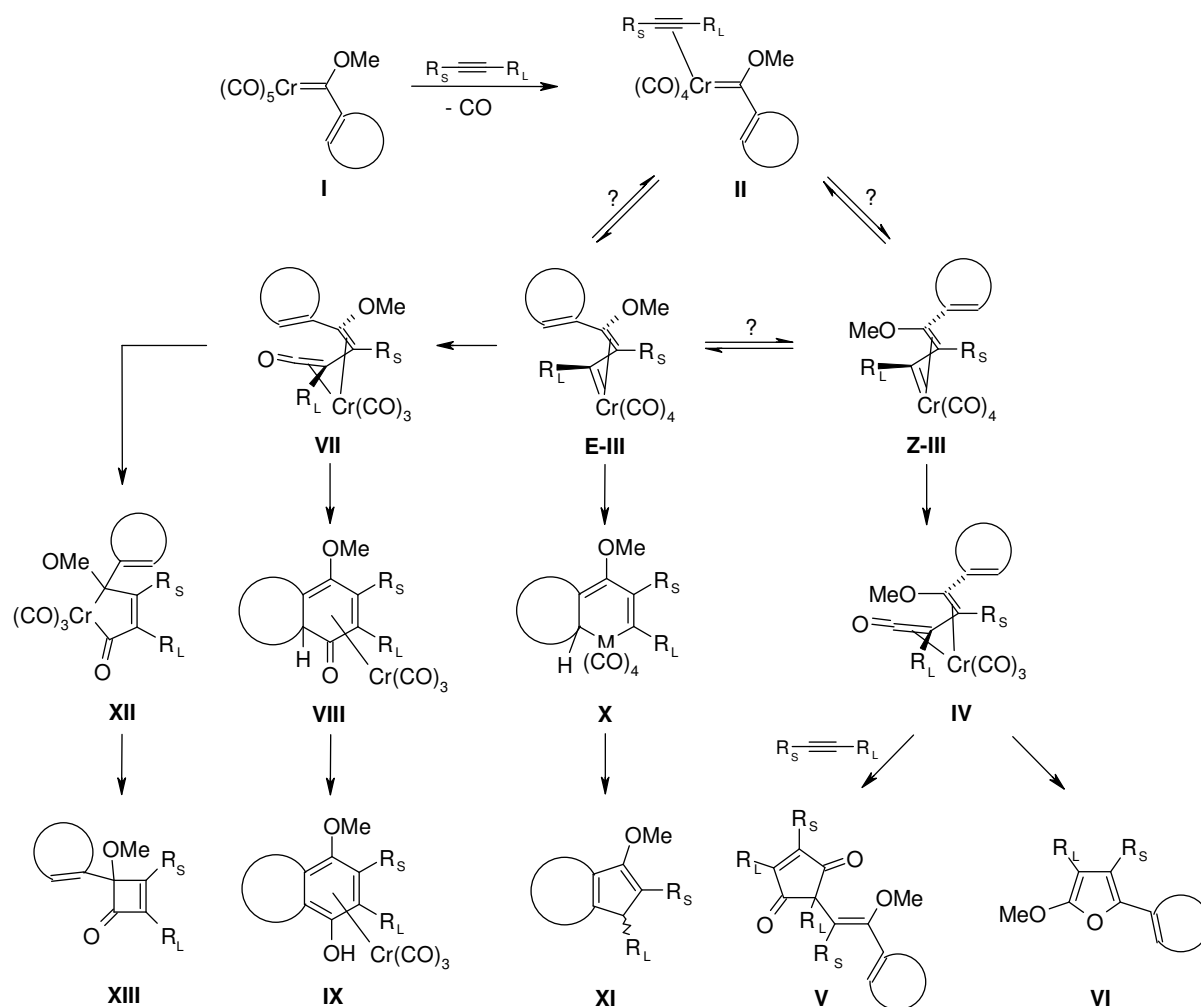
³⁷ u.a.: K.H. Dötz, M. Popall, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 176; A.V. Vorogushin, W.D. Wulff, H.J. Hansen, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2641.

³⁸ R.L. Beddoes, J.D. King, P. Quayle, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3027.

³⁹ A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5915.

Lösungsmittel, die Konzentration und die Temperatur einen teilweise deutlichen Einfluß auf die Produktverteilung⁴⁰.

Eine aktuelle mechanistische Vorstellung der Benzannellierung unter Berücksichtigung der möglichen Nebenprodukte zeigt Schema 11.



Schema 11: Mechanismus und Produktverteilung der [3+2+1]-Benzanellierung

Eine Decarbonylierung unter Bildung eines koordinativ ungesättigten Tetracarbonylchrom-Carbenkomplexes wird heute als erster und geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen⁴¹. Die nachfolgende Koordination des Alkynes gefolgt von der Insertion in die Chrom-Carben-Bindung infolge einer [2+2]-Cycloadditions/Cycloreversionssequenz führen

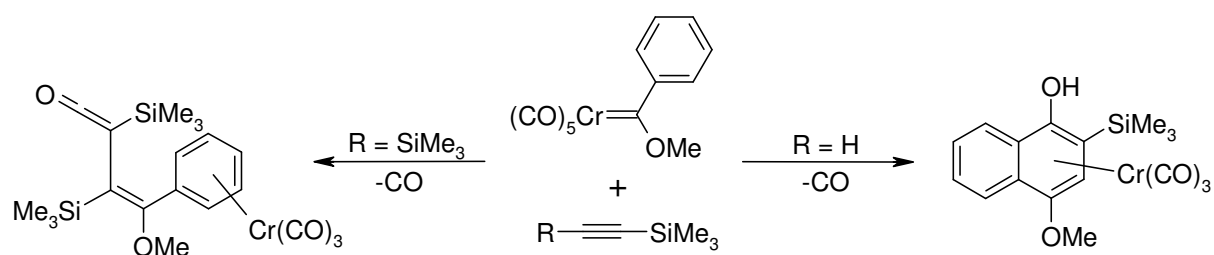
⁴⁰ a) M.E. Bos, W.D. Wulff, R.A. Miller, S. Chamberlin, T.A. Brandvold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9293;
b) M.L. Waters, M.E. Bos, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6403.

⁴¹ K.H. Dötz, H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1355; H. Fischer, P. Hofmann, *Organometallics* **1999**, 18, 2590.

zu einem η^1, η^3 -Vinylcarben-Intermediat, welches entweder in einer *E*- (**E-III**) oder einer *Z*-Konfiguration (**Z-III**) gebildet und als Schlüsselintermediat für die Produktverteilung angesehen werden kann. So kann die Bildung von Cyclopentendionen (**V**) und Furanen (**VI**) direkt auf **Z-III** zurückgeführt werden, wohingegen die Hydroxyarene (**IX**) und Cyclobutenone (**XIII**) aus dem Vinylketen **VII** gebildet werden, welches sich von **E-III** ableitet. Es gibt allerdings Hinweise auf eine mögliche Isomerisierung zwischen **E-III** und **Z-III** infolge eines Alkin-De- und Insertionsgleichgewichts^{40b}.

Eine CO-Insertion in **E-III** führt zum η^4 -Vinylketenintermediat **VII**, welches nachfolgend unter Ringschluß und Tautomerisierung zum Phenol (**IX**) abreagiert. Die Bildung der Cyclobutenone (**XIII**) ist auf die Bildung eines Chromacyclopentenons (**XII**) zurückzuführen. Wenn die CO-Insertion zu **VII** als Resultat einer starken Chrom-CO-Bindung nicht erfolgen kann, so werden infolge der Bildung des Chromacyclohexadien-Intermediats **X** die Indene (**XI**) als Hauptprodukt beobachtet.

Infolge der intensiven Forschungstätigkeit zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus konnten mittlerweile alle relevanten Schlüsselintermediate der Benzanellierung isoliert und strukturell charakterisiert werden. Hierbei sind vor allem die Tetracarbonylchrom-Alkin-Alkoxy-carbenkomplexe, mit ihrer sehr labilen Alkin-Chrom-Bindung⁴², aber auch das Vinylketen-Intermediat als das letzte acyclische Intermediat von Interesse, welches erstmals aus der Reaktion von Chromcarbenkomplexen und Silylalkinen erhalten wurde (Schema 12)⁴³.



Schema 12: Unterdrückte Elektrocyclisierung im Falle eines vicinal disilylierten Vinylketens

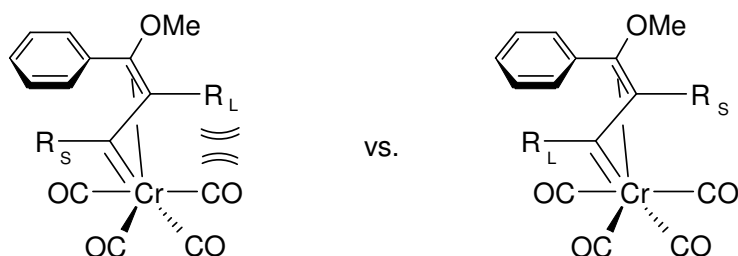
Die vicinale Disilylsubstitution unterbindet hierbei die Ausbildung der für den elektrocyclischen Ringschluß notwendigen periplanaren Anordnung der Bindungen

⁴² K.H. Dötz, T. Schäfer, F. Kroll, K. Harms, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1236.

⁴³ K.H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1449.

zueinander, so daß der Cyclisierungsschritt nicht erfolgt. Hingegen kann unter Verwendung von Trimethylsilylethin eine geeignete Konformation eingenommen werden, so daß in diesem Falle die Bildung des Hydroxynaphthalens beobachtet wird.

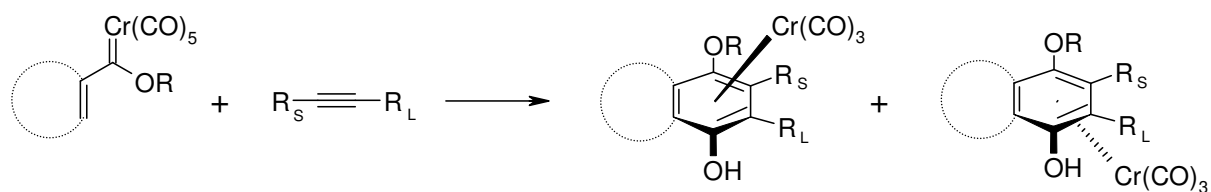
Die Regioselektivität der [3+2+1]-Benzanellierung ist hoch und wird vor allem durch das Substitutionsmuster des Alkins bestimmt. Durch die Minimierung der sterischen Wechselwirkung zwischen den Alkin-Substituenten und den CO-Liganden des Chromtemplats innerhalb des primär gebildeten Vinylketenintermediats wird das Substitutionsmuster des gebildeten Hydroxyarens bestimmt (Schema 13)^{14b,36b}.



Schema 13: Regioselektivität der Alkin-Insertion

Terminale Alkine liefern daher ausschließlich ein Regioisomer, wohingegen interne unsymmetrisch substituierte Alkine teilweise Produktmischungen ausbilden.

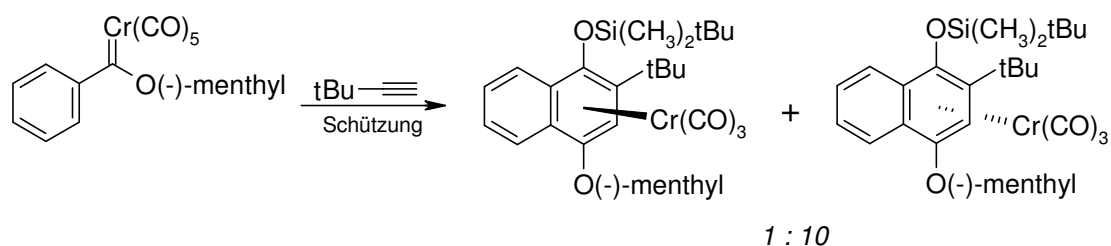
Von besonderem Interesse ist die Benzanellierung, wenn sie mit hoher Stereoselektivität geführt werden kann. Da die gebildeten tricarbonylchromkomplexierten Hydroxyarene, bedingt durch ihr unsymmetrisches Arensubstitutionsmuster, planar chiral sind, entstehen die Produkte bei der Dötz-Reaktion als racemisches Gemisch von Enantiomeren (Schema 14).



Schema 14: Racemische [3+2+1]-Benzanellierung

Da es erst kürzlich gelang, eine Enantiomerentrennung mittels HPLC an einer chiralen Säule zu erreichen⁴⁴, wurden bereits früh Versuche unternommen, die Reaktion diastereoselektiv zu führen. Da die chirale Information des Produkts durch die Ligandenanordnung innerhalb der oktaedrischen Koordinationssphäre des Chromtemplats während des Ringschlusses vorgegeben wird, wurde erwartet, daß der Einbau einer chiralen Information innerhalb der Chromcoligandensphäre, des Alkins oder des Carbenliganden eine chirale Induktion bewirken könnte.

Gute bis sehr gute Ergebnisse wurden dabei unter Verwendung chiraler α -Alkoxyalkyne⁴⁵ erzielt. Die alternative Strategie unter Verwendung chiraler Carbenkomplexe, in denen die Stereoinformation meist durch Verwendung chiraler Alkohole aus dem „chiral pool“ innerhalb des Carben-Alkoxysubstituenten vorgegeben war, führte ebenfalls zu teilweise sehr guten Ergebnissen (Schema 15)⁴⁶.



Schema 15: Substrat-kontrollierte Diastereoselektivität

Besonders hohe Diastereoselektivitäten konnten hierbei beobachtet werden, wenn die chirale Information zugleich innerhalb des Alkins und des Carbens vorgegeben wurde, so daß die Möglichkeit zur Bildung von *matched* und *mismatched*-Paaren gegeben war. Unter Verwendung von *O*-glycosidischen Chromvinylcarbenen und *O*-pergeschützten Ethinylglucosiden wurden hierbei die chromkomplexierten Arene mit nahezu vollständiger Diastereoselektivität erhalten⁴⁷.

⁴⁴ T.E. Bitterwolf, T.L. Hubler, R. Todime, *J. Macromol. Sci. Chem. A*. **1990**, 27, 1437.

⁴⁵ R.P. Hsung, W.D. Wulff, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6449.

⁴⁶ a) C. Stinner, K.H. Dötz, *Tetrahedron Asymm.* **1997**, 8, 1751; b) R.P. Hsung, W.D. Wulff, C.A. Challener, *Synthesis* **1996**, 773; c) K.H. Dötz, F. Otto, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 77.

⁴⁷ C. Janes, M. Nieger, P. Saarenketo, K.H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 12, 2276.

2. Tricarbonylchromkomplexierte aromatische Systeme

2.1. Synthese

Zur Synthese der tricarbonylchromkomplexierten aromatischen Ringsysteme können zwei Wege beschritten werden. Zum einen ist es möglich, das Cr(CO)_3 -Fragment mit geeigneten Überträgerreagenzien direkt auf das aromatische Ringsystem zu übertragen. Diese Direktkomplexierung kann ausgehen von Cr(CO)_6 , wobei der aromatische Ligand mit einem leichten Überschuß an Cr(CO)_6 in einem $\text{nBu}_2\text{O}:\text{THF}$ Lösungsmittelgemisch, üblicherweise in einem Verhältnis von 5:1 bis 10:1, bei Temperaturen um 110°C mehrere Stunden refluxiert wird. Das Donorsolvent THF bildet hierbei durch CO-Verdrängung den labilen $\text{Cr(CO)}_3(\text{THF})_3$ -Komplex aus, der das Cr(CO)_3 -Fragment auf den besseren aromatischen Liganden überträgt (*Pauson-Mahaffy-Verfahren*)⁴⁸. Der Nachteil dieser Methode beruht auf den hohen Reaktionstemperaturen, die einerseits insbesondere in der Naturstoffsynthese häufig nicht mit allen funktionellen Gruppen verträglich sind und andererseits in zur Umlagerung befähigten Komplexsystemen (s. Kapitel B.3) die Bildung der thermodynamisch stabilen Spezies begünstigen. Dieses Problem kann durch die Verwendung isolierbarer Überträgerreagenzien mit labilen Liganden wie NH_3 , MeCN, Pyridin⁴⁹ und Naphthalen (Kündigs Reagenz)⁵⁰ umgangen werden, die gegebenenfalls durch Zusatz von Lewis-Säuren bereits bei tiefen Temperaturen meist glatt zu den gewünschten Komplexen abreagieren.

2.2. Eigenschaften

Bedingt durch die veränderte elektronische Struktur des aromatischen Rings, die sich unter anderem auch durch einen signifikanten Hochfeldshift der beteiligten Atome im NMR bemerkbar macht, besitzen Cr(CO)_3 -komplexierte Aromaten ein gegenüber den freien Aromaten deutlich verändertes Reaktionsverhalten (Abb. 5). Die Stärke des elektronenziehenden Einflusses des Cr(CO)_3 -Komplexfragments ist hierbei in etwa der einer Nitrogruppe vergleichbar.

⁴⁸ C.A.L. Mahaffy, P. Pauson, *Inorg. Chem.* **1990**, 28, 137; C.A.L. Mahaffy, P.L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 154.

⁴⁹ K. Öfele, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1752.

⁵⁰ E.P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernadelli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 183; E.P. Kündig, Y. Desorby, C. Grivet, B. Rudolph, S. Spichiger, *Organometallics* **1987**, 6, 1173.

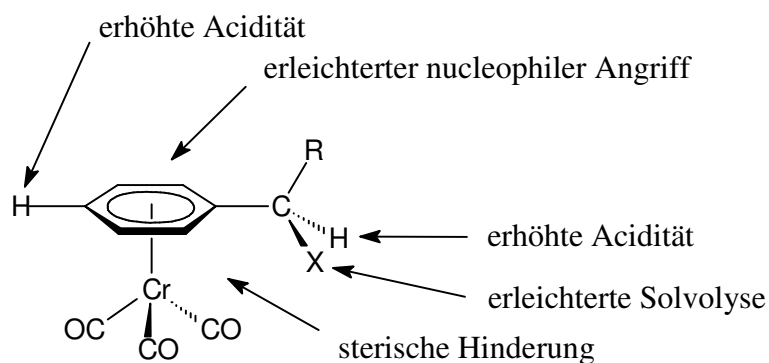
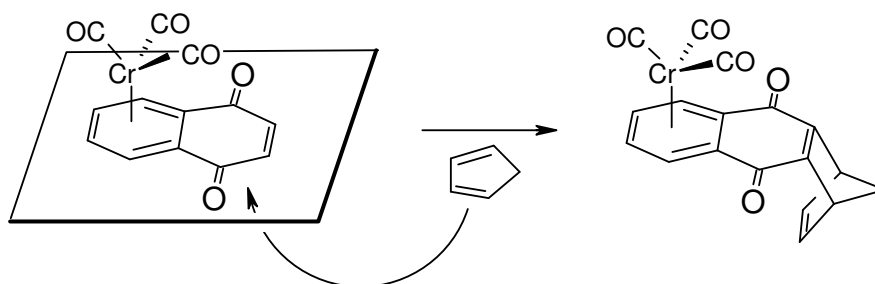


Abb. 5: Synthesepotential tricarboxylchrom(0)-komplexierter aromatischer Systeme

Neben der erleichterten nucleophilen Substitution (Umpolung des Aromaten)⁵¹, ist hierbei insbesondere der sterische Einfluß des Chromfragments von Interesse, der durch die Abschirmung einer Seite des Aromaten die Möglichkeit zu stereodifferenzierenden Reaktionen eröffnet. So gelang es beispielsweise, diesen Templat-Effekt des Chromatoms innerhalb planar-chiraler tricarboxylchrom-komplexierter Naphthochinone in einer Diels-Alder-Reaktion auszunutzen. Bei der Umsetzung mit verschiedenen achiralen Dienen führte hierbei einerseits der Elektronenzug des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragments und die damit einhergehende Elektronenarmut des Dienophils zu sehr hohen Ausbeuten unter milden Bedingungen, andererseits bewirkte die sterische Abschirmung einer Seite des Dienophils eine vollständige Diastereoselektivität bei der Bildung der entsprechenden Cycloaddukte. Das Dien addierte ausschließlich von der *anti*-Seite und wodurch exklusive *endo*-Selektivität beobachtet wurde (Schema 16)⁵².



Schema 16: Anwendung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten Arenen in diastereoselektiven Diels-Alder-Reaktionen

⁵¹ F. Rose-Munch, E. Rose, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1269; F. Rose-Munch, E. Rose, in *Modern Arene Chemistry*, D. Astruc (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 368.

⁵² D. Möhring, M. Nieger, B. Lewall, K.H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 12, 2620.

Von hohem Interesse ist es weiterhin, mehrkernige tricarbonylchromkomplexierte aromatische Systeme in haptotrope Umlagerungsreaktionen einzusetzen. Dies eröffnet die Möglichkeit, das Chromtemplat innerhalb des aromatischen Systems auf verschiedenen Ringen zu lokalisieren und somit den Templateffekt des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments eventuell mehrfach zu nutzen.

3. Haptotrope Umlagerung⁵³ entlang aromatischer Systeme

Die 1966 von Deubzer und Öfele⁵⁴ erstmals beobachtete Umlagerung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragments in einem entsprechend komplexierten 2,3-Dimethylnaphthalen von einem Ring des aromatischen Systems auf den anderen gab Anlaß zu einer näheren Untersuchung dieser Vorgänge, und die beginnende Forschung in den Folgejahren führte zu zahlreichen Erkenntnissen bezüglich dieser Art der Umlagerung^{36c,55}. Begünstigt wurde dies unter anderem auch durch die in dieser Zeit entwickelte Technik der NMR-Spektroskopie, die unter Ausnutzung des signifikanten Tieffeldshifts der an der Komplexierung beteiligten Atome eine *in-situ*-Verfolgung der Umlagerung erlaubte. So konnte gezeigt werden, daß es sich um eine intramolekulare Reaktion handelt, die einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt, wenn sie in einem nicht-kordinierenden Lösungsmittel durchgeführt wird. Das Chromfragment verbleibt dabei während des gesamten Umlagerungsvorgangs an den Komplexliganden gebunden, was in neuerer Zeit auch durch entsprechende Umlagerungen an enantiomerenreinen Komplexen bestätigt werden konnte^{56,57}. Alternativ kann in Anwesenheit eines zur Koordination befähigten Lösungsmittels wie THF auch ein dissoziativer Mechanismus beobachtet werden, wobei das Metallfragment solvolytisch vom Liganden abdissoziiert und intermolekular auf einen weiteren freien oder bereits komplexierten Liganden übertragen wird. Hierbei kommt es bei Verwendung von enantiomerenreinen Startkomplexen unter Verlust der Stereoinformation zu einer Racemisierung.

⁵³ „Haptotropic rearrangement is the slipping of a transition metal fragment from one coordination site to the other with the total electron count remaining intact on a polyaromatic or (cyclic) polyene ligand.“ nach: K. Matsubara, T. Oda, H. Nagashima, *Organometallics* **2001**, 20, 881.

⁵⁴ a) B. Deubzer, *Dissertation*, Technische Hochschule München, **1966**; b) B. Deubzer, H.P. Fritz, C.G. Kreiter, K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 289.

⁵⁵ zusammenfassend in: Y. Oprunenko, *Russ. Chem. Rev.* **2000**, 69, 683.

⁵⁶ Y. Oprunenko, S. Malyugina, P. Nesterenko, D. Mityuk, O. Malyshev, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 42.

⁵⁷ H.C. Jahr, M. Nieger, K.H. Dötz, *Chem. Commun.* **2003**, 2866.

In beiden Fällen wird, sofern die Energien der beiden an der Umlagerung beteiligten Komplexisomere ausreichend unterschiedlich sind, eine vollständige Isomerisierung während der Umlagerung beobachtet; ist die energetische Lage der Isomere hingegen vergleichbar, so beobachtet man die Ausbildung von Gleichgewichten.

Wenngleich auch Umlagerungen verschiedener Metallfragmente in offenkettigen Systemen⁵⁸ und an cyclischen Polyenstrukturen wie die η^4, η^4 -Umlagerung von $\text{Fe}(\text{CO})_3$ in Cyclooctatetraen⁵⁹ oder die η^6, η^6 -Umlagerung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ in Heptalen⁶⁰ untersucht wurden, so war doch vorrangig das Umlagerungsverhalten der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragmente entlang polycyclischer aromatischer Systeme Ziel der Forschung. Dies wurde einerseits durch die problemlose Synthese und die hohe Stabilität der Ausgangsprodukte begünstigt (s. Kap. B.2), andererseits war durch die Variation des Aren-Substitutionsmusters die Möglichkeit gegeben, die Kinetik und Gleichgewichtslage der Umlagerung zu beeinflussen und die Reaktion damit kontrollierbar zu gestalten.

Berechnungen auf EHMO-Niveau zeigten, daß die Umlagerung nicht entlang der Ringverbindungsachse verläuft, sondern daß ein Weg entlang der Ligandenperipherie der wahrscheinlichere ist⁶¹. Neuere Arbeiten hierzu konnten diese Ergebnisse auf DFT-Niveau reproduzieren und bestätigen⁶². Der Übergangszustand der Umlagerung auf Naphthalen entspricht demnach einer Trimethylenmethankomplex-ähnlichen Struktur (Schema 17).

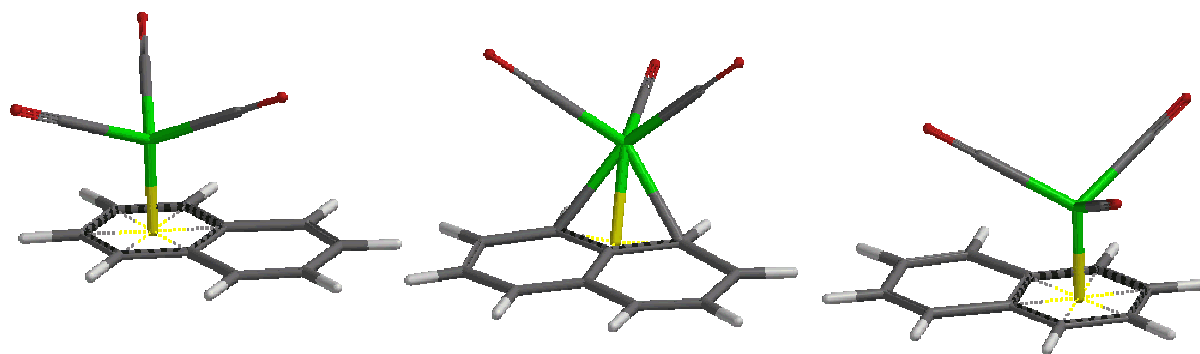
⁵⁸ u.a.: H.W. Whitlock, Jr., C. Reich, W.D. Woessner, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2485; B. Foxman, D. Marten, A. Rosnan, S. Raghu, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2160; H. Fukumoto, K. Mashima, *Organometallics* **2005**, 24, 3932.

⁵⁹ M.J. Hails, B.E. Mann, C.M. Spencer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 693.

⁶⁰ P. Übelhardt, A. Linden, H.-J. Hansen, Y.A. Ustynyuk, O.A. Trifonova, N.G. Akhmedov, V.I. Mstislavsky, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 1930.

⁶¹ T.A. Albright, P. Hoffmann, C.P. Lillya, P.A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3396.

⁶² a) Y.F. Oprunenko, N.G. Akhmedov, D.N. Laikov, S.G. Malyugina, V.I. Mstislavski, V.A. Roznyatovsky, Y.A. Ustynyuk, N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583, 136; b) D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 281, 151.



Schema 17: Reaktionsverlauf der haptotropen Umlagerung entlang eines Naphthalens

Dies erklärt auch, warum Systeme, die in 1,4-Position substituiert sind, eine höhere Aktivierungsenergie für die Umlagerung benötigen als Systeme mit einer 1,2- oder 1,3-Disubstitution. In den beiden letztgenannten Fällen besteht für das Chromfragment die Möglichkeit, den freien Weg über die unsubstituierte Flanke zu nehmen, wohingegen im Falle der 1,4-Disubstitution beide Flanken durch die Substituenten beeinflusst werden. Es ist weiterhin eine generelle Erscheinung, daß Ringe, die in 1-Position substituiert sind, langsamer umlagern, als solche mit Substituenten in 2-Position⁶³.

In den höherkernigen Aromaten wie Phenanthren oder Anthracen zeigt sich deutlich die Präferenz des Metall-Komplexfragments zur Komplexierung der terminalen Ringe, da in diesem Falle eine maximale Anzahl an aromatischen Ringen im System verbleibt. So ist bislang auch nur ein exklusives Beispiel für die Komplexierung eines nicht-terminalen Rings bekannt; 1993 veröffentlichten *Own* und *Fu* die erfolgreiche Synthese von Tricarbonyl[η^6 -4a,9,9a,8a,10,10a)-9,10-dimethylantracen]chrom(0)⁶⁴. Versuche zur Komplexierung des mittleren Rings innerhalb verschiedener Phenanthrenderivate blieben bislang erfolglos.

In neuerer Zeit ist es gerade in Hinblick auf das wachsende Interesse an molekularen Maschinen und Schaltern zu Anstrengungen gekommen, die Komplexumlagerung im Sinne einer Schaltung zweier Zustände zu beeinflussen. Zur Definition einer molekularen Maschine schrieb *J.-M. Lehn* 1995: „*Mechanical work can be produced at the molecular level through the controlled motion of a chosen component occurring within a molecular (...) system. (...) an external operator should be able, by means of given input, to induce the displacement of*

⁶³ K.H. Dötz, N. Szesni, M. Nieger, K. Nättinen, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 671, 58.

⁶⁴ Z.Y. Own, S.M. Wang, J.F. Chung, D.W. Miller, P.P. Fu, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 152.

the movable part (...)“⁶⁵ Die Verwendung der haptotropen Wanderung als Grundbaustein molekularer Schalter bedingt also die Möglichkeit der Richtungskontrolle durch externe Einflüsse.

Innerhalb der Tricarbonylchromarenkomplexe geht man hierbei von zwei komplementären Ansätzen aus; einerseits der Variation des Aren-Substitutionsmusters und andererseits der Variation der Chrom-Coligandensphäre.

Ausgehend von einem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten Naphthalensystem konnte gezeigt werden, daß durch Substitution eines CO-Liganden innerhalb des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments ein deutlicher Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit genommen werden kann (Abb. 6)⁶⁶. Weiterhin wurde gezeigt, daß eine Variation des Naphthalen-Substitutionsmusters einen deutlichen Einfluß auf die Gleichgewichtslage der Umlagerung

und auf die Umlagerungsgeschwindigkeit hat, hierbei wurden Hinweise darauf gefunden, daß das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment bevorzugt den elektronenreicheren Ring komplexiert⁶².

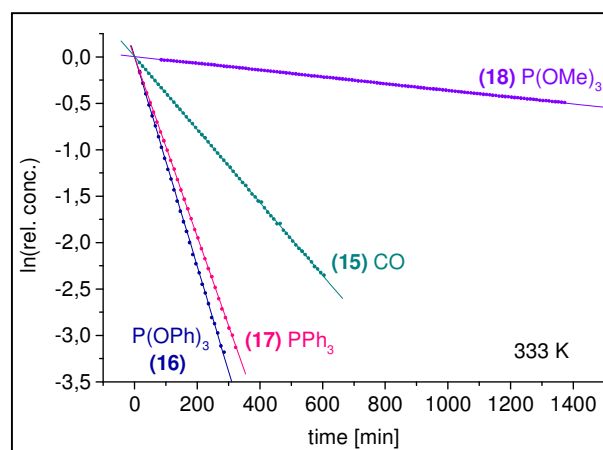


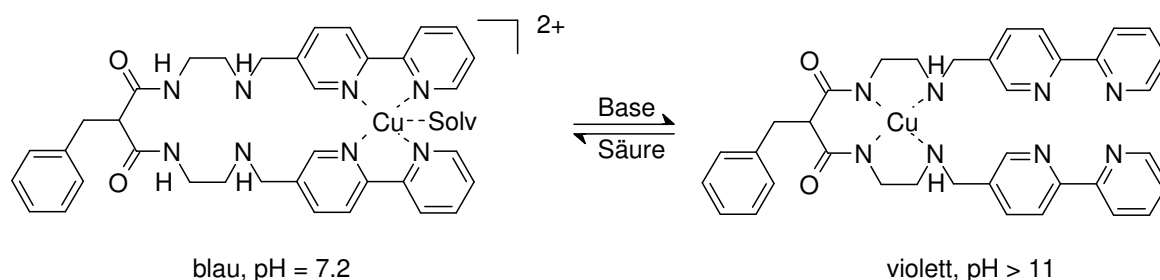
Abb. 6: Einfluß der Coligandensphäre auf die Umlagerung (entnommen aus Lit.⁶⁶)

Da eine äußere Einflußnahme auf die Komplexisomerisierung prinzipiell mittels pH-Wert-Änderungen, photochemischer Manipulationen oder auch durch Oxidations- oder Reduktionsvorgänge meist relativ einfach zu bewerkstelligen ist, ist die Forschung in diesem Bereich in den letzten Jahren zu verschiedenen schaltbaren Systemen gelangt. So publizierte *Fabrizzi* 2001 ein Beispiel für einen intramolekularen Schaltvorgang, in dem ein Cu^{2+} -Ion mittels pH-Wert-Variation zwischen zwei definierten Positionen innerhalb eines Moleküls geschaltet werden konnte (Schema 18). Der Schaltvorgang kann hierbei deutlich durch eine Farbveränderung beobachtet werden und ist nur durch die zunehmende Verdünnung des Reaktionsmediums infolge der kontinuierlichen Säure- bzw. Basenzugabe eingeschränkt⁶⁷.

⁶⁵ J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, 124.

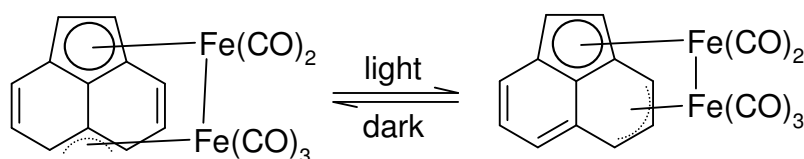
⁶⁶ K.H. Dötz, H.C. Jahr, *The Chemical Record* **2004**, 4, 61.

⁶⁷ V. Amendola, L. Fabrizzi, C. Mangano, H. Miller, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 2553.



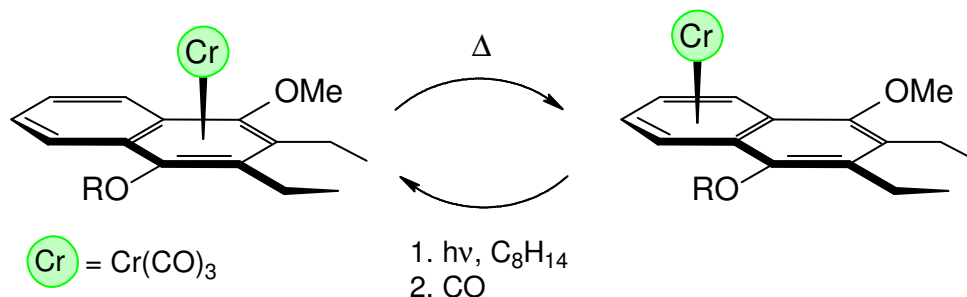
Schema 18: pH-induzierte Schaltung eines Cu^{2+} -Ions

An ähnlichen Systemen konnte auch eine redoxaktive Schaltung unter Verwendung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Paares erreicht werden⁶⁸. Ein auf der haptotropen Umlagerung eines Metallkomplexfragmentes innerhalb eines aromatischen Systems basierender Schalter wurde von Nagashima publiziert⁶⁹. Er konnte an einem Acenaphthylen-basierten Dieisenkomplex bei Bestrahlung eine nahezu quantitative η^3, η^3 -Umlagerung beobachten, die in der Dunkelheit vollständig reversibel war (Schema 19).



Schema 19: Photochemische Umlagerung eines Dieisen-Acenaphthylenkomplexes

Mittels eines thermisch/photochemischen Ansatzes gelang kürzlich das intramolekulare Schalten eines Chrom-Komplexfragmentes innerhalb eines Naphthalens (Schema 20); der intramolekulare Verlauf des Schaltvorgangs konnte dabei durch Experimente an einem enantiomerenreinen Startkomplex bewiesen werden⁵⁷.



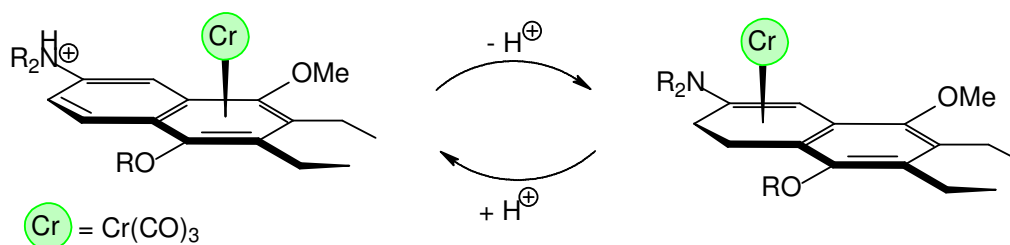
Schema 20: Tricarbonylchromkomplex-basierter molekularer Schalter

⁶⁸ C. Belle, J.-L. Pierre, E. Saint-Aman, *New J. Chem.* **1998**, 22, 1399.

⁶⁹ H. Nagashima, T. Fukahori, K. Itoh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 786.

4. Zielsetzung der Arbeit

Anknüpfend an die Ergebnisse der Diplomarbeit soll untersucht werden, inwieweit Elektronendonorsubstituenten Einfluß auf die Komplexierbarkeit eines Aromaten durch das Tricarbonylchromkomplexfragment nehmen um nachfolgend unter Ausnutzung der gefundenen Ergebnisse durch eine geschickte Variation des Aren-Substitutionsmusters eine gesteuerte Umlagerung des Tricarbonylchrom-Komplexfragments innerhalb entsprechend substituierter polycyclischer Arensysteme zu erreichen. Fernziel der Arbeit ist es, ausgehend von pH-sensitiven Substituenten, in diesem Falle Aminosubstituenten, eine Komplexisomerisierung durch Variation des pH-Wertes zu initiieren (Schema 21).



Schema 21: pH-gesteuerte Umlagerung des Cr(CO)₃-Fragments

Die chromkomplexierten Arene werden hierbei mittels der [3+2+1]-Benzanellierung ausgehend von Alkoxy-Aminoarencarbenkomplexen synthetisiert. Da im Vorfeld bereits gezeigt wurde, daß die Benzanellierung dieser Carbenkomplexe nahezu ausschließlich zu den Indenkomplexen führt, soll versucht werden, die Reaktion durch vorhergehende *N*-Schützung exklusiv zu den Naphthalenderivaten zu führen. Eine nachfolgende Entschützung soll die Ausgangskomplexe liefern, die Objekt der Untersuchungen sein werden.

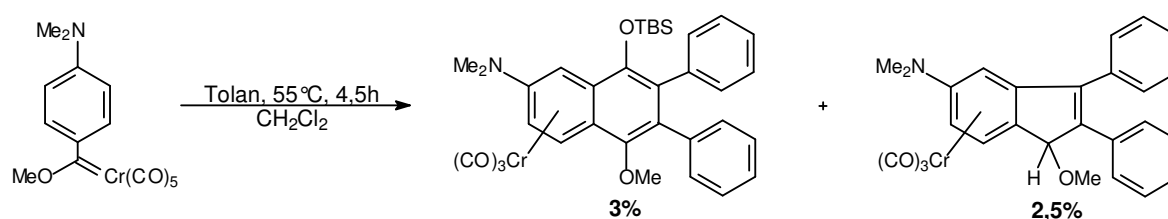
Weiterhin wird versucht, die aus dem Umlagerungsverhalten der aminosubstituierten Naphthalene gewonnenen Erkenntnisse auf die Phenanthrene zu übertragen, um hier eine gezielte Komplexierung einzelner Ringe zu erreichen, wobei der Fokus vorrangig auf Versuchen zur bislang nicht literaturbekannten Komplexierung des mittleren Phenanthrenrings liegen soll.

C. Spezieller Teil

1. Untersuchungen am Naphthalensystem

Seit längerem ist die Tendenz der Aminocarbenkomplexe bekannt, bei der Reaktion mit Alkinen im Sinne der *Dötz*-Reaktion statt der gewünschten Hydroxyarene unter [3+2]-Cycloaddition Indenderivate zu bilden³⁹. Man führt dies darauf zurück, daß der gegenüber Sauerstoff bessere Donor Stickstoff die Elektronendichte am Carben-Zentrum und somit am Chromatom erhöht, was zu einer Verstärkung der Chrom-Carbonyl-Bindung führt. Die Insertion des Carbonylliganden während der Benzanellierung wird somit erschwert, was die beobachtete Produktverteilung zur Folge hat.

In den Vorarbeiten im Zuge der Diplomarbeit konnte gezeigt werden, daß dieses Verhalten auch für solche Systeme zu beobachten ist, in denen ein entfernter Aminosubstituent durch Elektronendelokalisation über ein aromatisches Bindungssystem auf das Chromatom einwirkt; auch bei diesen Komplexen wird die Bildung von Indenen zumeist in schlechten Ausbeuten induziert⁷⁰ (Schema 22).



Schema 22: Indenbildung durch mesomeren Einfluß eines Elektronendonors auf das Carbenzentrum.

⁷⁰ B. Wenzel, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, 2002.

Weiterhin wurde beobachtet, daß bereits unter den Reaktionsbedingungen der Benzanellierung, bedingt durch die starke Donorwirkung des Aminosubstituenten, die Umlagerung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments irreversibel auf den aminofunktionalisierten Ring erfolgt, so daß die gebildeten Systeme für die Untersuchung dieser Umlagerung nicht mehr zur Verfügung stehen.

Um dennoch, ausgehend von den Aminoarencarbenkomplexen, Zugang zu den gewünschten tricarbonylchromkomplexierten aminosubstituierten Naphthalenderivaten im Sinne einer [3+2+1]-Benzanellierung zu erhalten, erscheint es daher erforderlich, die Donorfunktionalität des Aminosubstituenten soweit abzumildern, daß einerseits die Insertion des Carbonylliganden während des elektrocyclischen Ringschlusses ermöglicht und andererseits die vorzeitige Umlagerung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments unterbunden wird. Eine Schützung der Aminofunktion mittels einer amidischen Schutzgruppe scheint hierzu erfolgversprechend zu sein, da bereits literaturbekannt ist, daß *N*-acylierte Amidcarbenkomplexe, im Gegensatz zu den ungeschützten Chromcarbenkomplex-Vorläufern, zur Sechsringbildung befähigt sind⁷¹. Weiterhin besteht durch die verminderte Donorfähigkeit des Aminosubstituenten infolge der amidischen Schutzgruppe die Möglichkeit, den Ring so elektronenarm zu gestalten, daß eine Wanderung des Chromfragments bereits bei der Synthese der Naphthalenderivate unterbunden und erst nachfolgend durch Entschützung ermöglicht wird.

Ein weiteres, bereits aus der Diplomarbeit bekanntes, Problem stellen die geringen Ausbeuten bei der Synthese der Aminoarencarbenkomplexe nach der klassischen *Fischer*-Route dar. Da der abschließende Schritt der Reaktionssequenz die Methylierung des Oxo-Anions mit einem starken Methylierungsmittel, meist Trimethyloxonium-tetrafluoroborat, ist, kommt es dabei infolge einer Methylierung der freien Aminofunktion zur Bildung von Ammoniumsalzen, was zu einer Ausbeuteverminderung führt. Dieses Problem könnte durch eine Schützung des Amins ebenfalls elegant gelöst werden.

Als geeignete Schutzgruppe bietet sich die in der Peptidchemie häufig verwendete *tert*.-Butyloxycarbonyl-Gruppe (BOC) an, da sie unter den basischen Reaktionsbedingungen der *Fischer*-Synthese stabil ist und erst nachfolgend sauer abgespalten werden kann. Zudem ist sie über das Anhydrid BOC_2O unter basischer Katalyse leicht einzuführen und es sind bereits

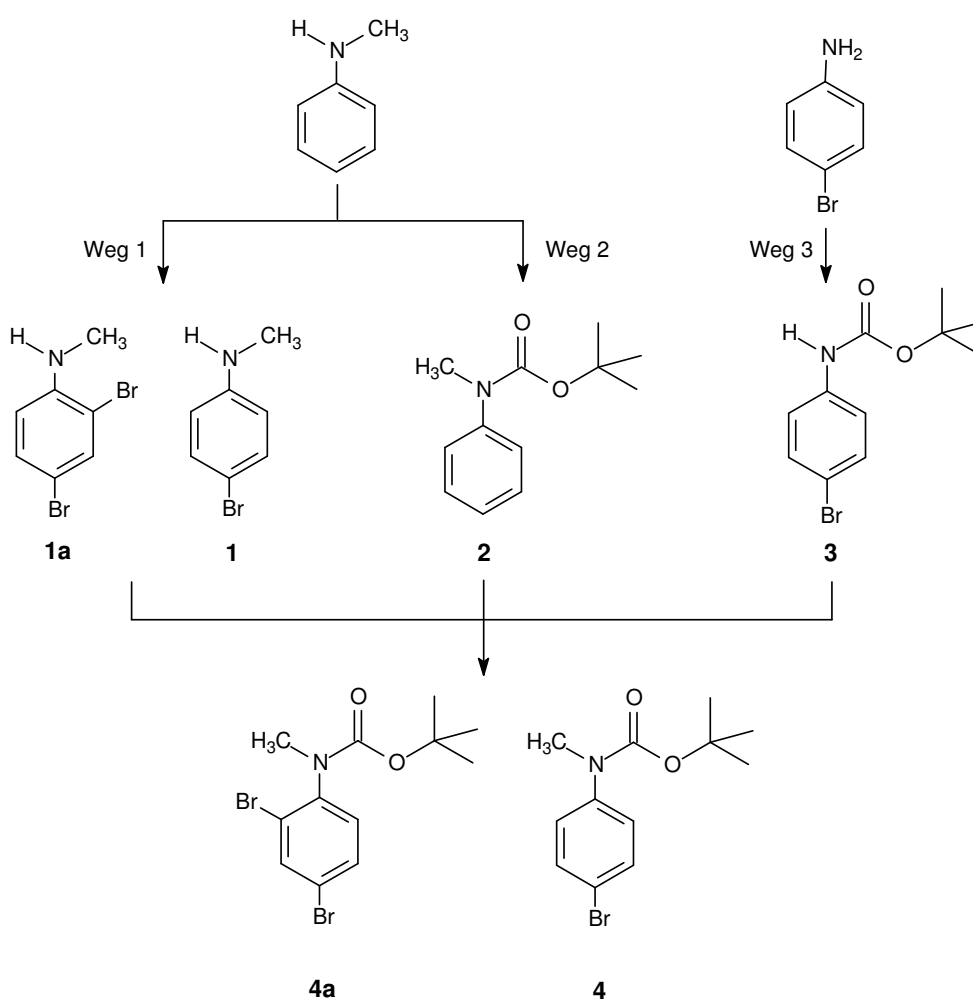
⁷¹ a) K.H. Dötz, D. Grotjahn, K. Harms, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1384; b) D.B. Grotjahn, F.E.K. Kroll, T. Schäfer, K. Harms, K.H. Dötz, *Organometallics* **1992**, 11, 298.

Arbeiten bekannt, in denen die Verwendung zur Schützung von Aminocarbenkomplexen fand⁷¹.

1.1. Vorstufensynthese

1.1.1. Synthesewege zu 4-Brom-*N-tert*.butyloxycarbonyl-*N*-methylanilin (**4**)

Das für die Synthese der benötigten Carbenkomplexe benötigte *N*-BOC-geschützte Bromanilinderivat **4** kann auf verschiedenen Wegen ausgehend von käuflichen Verbindungen dargestellt werden (Schema 23).



Schema 23: Darstellungswege für Verbindung **4**.

Ausgehend von *N*-Methylanilin kann durch Bromierung Verbindung **1** gebildet werden, welche nachfolgend durch *N*-Schützung zur Zielverbindung **4** umgesetzt wird (Weg 1). Der Nachteil dieser Route ist die Bildung der dibromierten Spezies **1a**, die für die nachfolgenden

Transformationen nicht genutzt werden kann und daher die Ausbeute vermindert sowie Trennungsschritte zur Aufreinigung von **1** und **4** notwendig macht.

Durch eine inverse Reaktionsführung kann mittels vorgelagerter *N*-Schützungs Verbindung **2** erhalten werden, die als desaktivierter Aromat nicht so stark zur Zweitsubstitution neigt wie *N*-Methylanilin. Dies würde zusammen mit dem sterischen Anspruch der BOC-Gruppe eine exklusive Bromierung in *para*-Position begünstigen (Weg 2). Nachteilig wirkt sich hierbei die Tatsache aus, daß bei der Bromierung mit Br₂ Bromwasserstoff entsteht, das als starke Säure die Abspaltung der BOC-Schutzgruppe einleitet und somit die Ausbeute an **4** vermindert.

Schließlich kann Verbindung **4** auch durch eine Schützungs-/Methylierungssequenz ausgehend von 4-Bromanilin erhalten werden (Weg 3).

1.1.1.1. *Synthese von 4 nach Weg 2*

1.1.1.1.1. *Bromierung von N-Methylanilin*

Die Bromierung von *N*-Methylanilin zu Verbindung **1** wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift⁷² bei –78°C in CH₂Cl₂ durchgeführt. Dazu wurde das Edukt in hoher Verdünnung in CH₂Cl₂ gelöst und bei –78°C eine äquimolare Menge an Br₂ langsam zugetropft. Die Reaktion verläuft dabei schnell im Sinne einer elektrophilen Substitution an einen aktivierten Aromaten und bildet das monobromierte Produkt in 65% Ausbeute. Infolge einer *ortho*-Zweitbromierung an Verbindung **1** kommt es wie erwartet zur Bildung von **1a** in 15% Ausbeute. Es wurde festgestellt, daß die Zugabe von Br₂ nicht notwendigerweise langsam über einen Tropftrichter erfolgen muß, auch die Zugabe in einem Guß in die auf –78°C gekühlte Eduktlösung führt zur Produktbildung in nahezu identischen Ausbeuteverhältnissen. Die Trennung der beiden Verbindungen **1** und **1a** kann destillativ unter vermindertem Druck (2·10^{–2} mbar) erfolgen, wobei Verbindung **1** bei 68°C und Verbindung **1a** bei 86°C übergeht. Auch ist eine säulenchromatographische Aufarbeitung mit PE:CH₂Cl₂ = 1:1 möglich, da die R_f-Werte von **1** (0,32) und **1a** (0,59) ausreichend differieren. Durch die verwendeten großen Substanzmengen war diese Art der Aufarbeitung aber meist nicht zweckmäßig.

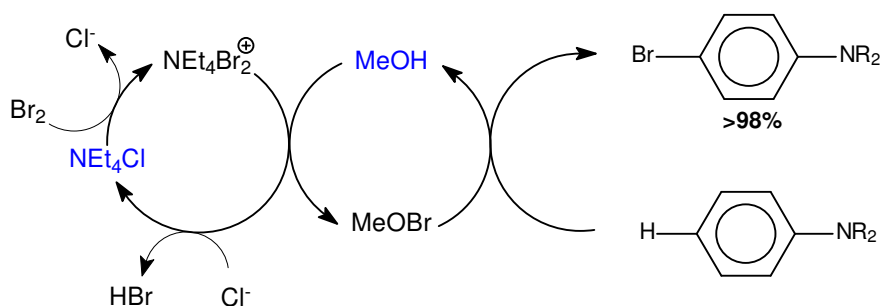
Die NMR-Spektren der beiden Verbindungen sind sehr einfach strukturiert und belegen das erwartete Substitutionsmuster. Infolge der 1,4-Disubstitution von **1** kann im ¹H-NMR für die Protonen an C-2 und C-3 bei 7,16 ppm und 6,38 ppm je ein Dublett gefunden werden, das

⁷² Autorenkollektiv, *Organikum 20. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

breite Singulett des N-H-Protons bei 3,60 ppm und das Methylsingulett bei 2,71 ppm vervollständigen das Spektrum. Im ^{13}C -NMR wird neben dem N-Methylsignal bei 31,5 ppm für den aromatischen Ring infolge der symmetrischen Substitution ebenfalls nur der halbe Signalsatz beobachtet. Bedingt durch die Isotope ^{79}Br und ^{81}Br zeigt das Massenspektrum den für eine Monobromsubstitution charakteristischen Doppelpeak für das Molekülion, was zusammen mit den beobachteten Fragmentierungen die Identität von **1** belegt.

Das Spektrum von Verbindung **1a** entspricht ebenfalls den Erwartungen. Im ^1H -NMR können die aromatischen Ringprotonen infolge ihrer Kopplung leicht zugeordnet werden und auch das ^{13}C -NMR zeigt für den aromatischen Ring den vollen Signalsatz von sechs Signalen. Das Methylsignal liegt im ^1H - wie im ^{13}C -Spektrum im erwarteten Verschiebungsbereich und auch das breite N-H-Singulett im ^1H -NMR ist deutlich zu erkennen. Das Isotopenmuster für den Molekülionenpeak im Massenspektrum kann ebenfalls eindeutig der dibromsubstituierten Verbindung **1a** zugeordnet werden.

Um die Selektivität und somit die Ausbeute an der gewünschten Verbindung **1** zu erhöhen, wurde nach alternativen Bromierungsverfahren gesucht. In der Literatur finden einige Verfahren zur Verminderung der Zweitsubstitution bei der Bromierung aktivierter Aromaten Erwähnung. Hierbei sind verschiedene Publikationen zu organokatalytischen Verfahren unter Verwendung von Tetraalkylammoniumhalogenidsalzen in Gegenwart von Methanol zu nennen, die an Anilin und seinen Derivaten in teilweise über 98% Ausbeute zu den monobromierten Produkten führten (Schema 24)⁷³. In eigenen Versuchen konnte dies allerdings nicht reproduziert werden.



Schema 24: Organokatalytisches Verfahren zur Bromierung aktivierter Aromaten.

⁷³ S. Gervat, E. Léonel, J.-Y. Barraud, V. Ratovelomanana, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2115; G. Cerichelli, L. Luchetti, G. Mancini, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6209; J. Dakka, Y. Sasson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, 19, 1421.

Weiterhin wurden Versuche mit N-Bromsuccinimid durchgeführt, das ebenfalls in der Literatur als potentes selektives Bromierungsreagenz beschrieben ist⁷⁴. Leider zeigte sich, daß *N*-Methylanilin infolge der hohen Reaktivität gegenüber elektrophilen Reagenzien die Selektivität des NBS stark vermindert, so daß auch in diesem Falle keine Ausbeuteverbesserung bezüglich Verbindung **1** erzielt werden konnte.

1.1.1.1.2. BOC-Schützung von **1**

Die Schützung des freien Amins wurde ebenfalls nach einer literaturbekannten Vorschrift durchgeführt^{71b}. Hierzu wurde das Edukt in Diethylether vorgelegt und in Gegenwart von 0,2 eq. 2,6-Dimethylaminopyridin (DMAP) als basischem Katalysator mit 2 eq. Di-*tert.*-butyldicarbonat (BOC₂O) versetzt. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur konnte das Produkt **4** in 96% Ausbeute erhalten werden. Die Aufreinigung erfolgte in diesem Fall säulenchromatographisch mit einem PE:CH₂Cl₂-Laufmittelgemisch im Verhältnis 1:1 und erlaubte die Abtrennung des Produkts (*R*_f = 0,34) von verbleibenden Edukten und dem Katalysator.

Um die bei den verwendeten großen Substanzmengen schwierige säulenchromatographische Aufarbeitung zu umgehen, wurde nach einer alternativen Vorschrift⁷⁵ nur ein Äquivalent BOC₂O ohne Katalysatorzugabe verwendet, aber in diesem Falle konnte nach 4 Tagen Reaktionszeit nur 90% Umsatz im GCMS detektiert werden, was wiederum eine säulenchromatographische Aufarbeitung notwendig machte.

Zum Erfolg führte letztlich eine Arbeitsvorschrift von Strazzolini et al.⁷⁶, der die Schützung mit einem Äquivalent BOC₂O bei Raumtemperatur ohne Katalysator in *tert.*-Butanol durchführte. Angewendet auf Verbindung **1** konnte hierbei nach Rühren über Nacht quantitativer Umsatz erzielt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer war das Produkt im NMR analytisch rein und wurde ohne weitere Aufarbeitung in die Folgereaktionen eingesetzt.

⁷⁴ Ng. Ph. Buu-Hoï, *Liebigs Ann. Chem.* **1944**, 556, 1; L. Horner, E.H. Winkelmann, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 349.

⁷⁵ Y. Basel, A. Hassner, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6368.

⁷⁶ P. Strazzolini, T. Melloni, A. G. Giumanini, *Tetrahedron* **2001**, 57, 9033.

Das NMR-Spektrum von Verbindung **4**⁷⁷ entspricht in der Struktur dem Spektrum von **1**. Neu hinzugekommen sind die typischen Signale der BOC-Gruppe, mit einem starkem Singulett-Signal der neun Methylprotonen des *tert.*-Butylsubstituenten bei 1,44 ppm im ¹H-NMR und den entsprechenden Methyl-C-Signalen bei 28,9 ppm im ¹³C-NMR. Zusätzlich findet sich das quartäre C-Atom der *tert.*-Butylgruppe bei 81,3 ppm neben dem Carbonyl-C der Amidbindung bei 155,1 ppm bei charakteristisch tiefem Feld. Das Massenspektrum zeigt neben dem isotopebedingten Doppelsignal für das Molekülion ein für die BOC-Gruppe charakteristisches Zerfallsmuster. Infolge einer β -H-Eliminierung spaltet diese ein Isobuten-Molekül (56 au), gefolgt von CO₂ (44 au) – häufig ist auch ein sukzessiver Verlust von CO (28 au) und O (16 au) zu beobachten – ab, wodurch das freie Amin gebildet wird.

Verbindung **4** kann somit auf diesem Wege erhalten werden, allerdings in einer Gesamtausbeute von nur 65%. Um **4** ökonomischer bezüglich der eingesetzten Reaktanden und in besseren Ausbeuten darstellen zu können, wurden die eingangs erwähnten alternativen Reaktionswege untersucht.

1.1.1.2. Synthese von **4** nach Weg 2

Eine *N*-BOC-Schützung von *N*-Methylanilin analog der in 1.1.2.1.2. beschriebenen Methode nach *Strazzolini* liefert Verbindung **2** in quantitativer Ausbeute. Die nachfolgende Bromierung zu Verbindung **4** führt unter Anwendung der in 1.1.2.1.1. beschriebenen Methodik mit elementarem Brom bei tiefen Temperaturen allerdings erwartungsgemäß infolge der Säurelabilität der BOC-Schutzgruppe durch den bei der Bromierung entstehenden Bromwasserstoff zu einer nahezu vollständigen Entschützung, so daß als Hauptprodukt Verbindung **1** neben der dibromierten Verbindung **1a** isoliert wird.

Versuche, die Bromierung mittels geeigneter Brom-Überträgerreagenzien durchzuführen waren ebenfalls nicht erfolgreich. Obwohl eine selektive *para*-Bromierung von Acetylanilid innerhalb von 60 min unter Verwendung von NBS bei 80°C beschrieben wurde⁷⁴ und dies auch in eigenen Versuchen für *N*-Methylacetanilid reproduziert werden konnte, waren diese Ergebnisse mit der *N*-BOC-geschützten Verbindung **2** nicht zu erreichen. Innerhalb von 3h bei 80°C konnte keinerlei Bromierungsprodukt im GCMS detektiert werden.

⁷⁷ Im Experimentellen Teil können weiterhin die analytischen Daten zu Verbindung **4a** gefunden werden. Man erhält diese Verbindung als Nebenprodukt bei der Schützung von **1** wenn mit **1a** verunreinigtes Edukt eingesetzt wird.

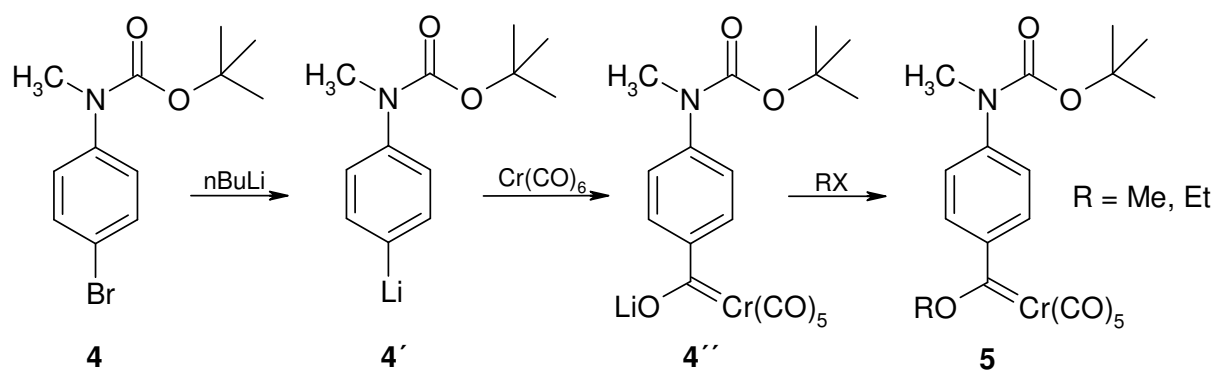
1.1.1.3. Synthese von **4** nach Weg 3

Da in allen vorangegangenen Versuchen die Bromierung der entscheidende ausbeutevermindernde Schritt war, wurde durch Verwendung eines bereits *para*-bromierten Edukts versucht, diesen Reaktionsschritt zu umgehen. Ausgehend von 4-Bromanilin wurde nach dem bereits bekannten Verfahren zur BOC-Schätzung Verbindung **3** in quantitativer Ausbeute erhalten. Nachfolgend wurde nun analog einer literaturbekannten Vorschrift⁷⁸ das Amin in DMF bei 0°C mit einem Äquivalent Kaliumhydrid deprotoniert und das gebildete Anion anschließend durch Zugabe von drei Äquivalenten Methyljodid methyliert. Nach Aufarbeitung erhält man **4** in 85% Ausbeute.

1.1.2. Synthese des Fischer-Carbenkomplexes **5**

1.1.2.1. Präparative Ergebnisse

Zur Synthese des Fischer-Carbenkomplexes **5** findet die klassische Fischer-Route Anwendung. Hierbei wird in einem ersten Schritt Verbindung **4** durch einen Brom-Lithium-Austausch in die lithiierte Verbindung **4'** überführt, welche anschließend an $\text{Cr}(\text{CO})_6$ addiert werden kann. Das gebildete Lithiumacylchromat **4''** wird nachfolgend zur Zielverbindung **5** alkyliert (Schema 25).



Schema 25: Fischer-Route zur Synthese von **5**.

Der einleitende Brom-Lithium-Austausch verläuft in etherischen Lösungsmitteln oder unter Zugabe von chelatisierenden Liganden wie TMEDA besonders glatt, da in diesen Fällen die häufig als Oligomere vorliegenden Cluster des Lithierungsreagenzes infolge einer

⁷⁸ D. L. Boger, J. A. McKie, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1271.

Solvatisierung der Li^+ -Ionen aufgebrochen werden⁷⁹. Durch Variation des Lösungsmittels und der Temperaturverläufe konnten für den gewünschten Brom-Lithium-Austausch optimale Bedingungen unter Verwendung von THF bei -78°C mit 1,6M-*N*-Butyllithiumlösung in Hexan als Lithiierungsreagenz gefunden werden. Die nachfolgende Zugabe einer Suspension von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in wenig THF führte dann unter Erwärmen auf 0°C zur Bildung des gelbbraunen Lithiumacylchromats **4''**.

Bedingt durch die Tatsache, daß der Brom-Lithium-Austausch in THF bereits bei -78°C sehr schnell und quantitativ erfolgt, konnten die Reaktionsschritte zu **4''** erfolgreich zusammengefaßt werden. Die Synthese wurde dahingehend modifiziert, daß das Edukt **4** zusammen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF als 0,1M-Lösung vorgelegt und bei -80°C durch Zugabe von 1,1 eq. *n*Butyllithium-Lösung zu **4'** metalliert wurde. Die Addition des *n*-Butylrestes an $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird bei diesen Temperaturen noch nicht beobachtet, so daß eine vollständige Lithiierung zu **4'** erfolgt. Das Reaktionsgemisch wird nachfolgend auf 0°C aufgetaut und erst im Verlaufe des Auftauvorgangs erfolgt unter Bildung von **4''** die Addition des Lithioaromaten an das Metallcarbonyl. Die Synthese konnte auf diese Art sehr effektiv verkürzt werden.

Die Alkylierung des Lithiumacylchromats **4''** mit dem Methylmeerweinsalz $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$ zu **5-Me** erfolgte nach einem Lösungsmittelwechsel auf CH_2Cl_2 . Allerdings waren die Ausbeuten an methylierter Verbindung durchweg schlecht, es wurden maximal 30% an Verbindung **5** isoliert⁸⁰. Dies kann auf die schlechte Löslichkeit des Methylmeerweinsalzes in CH_2Cl_2 zurückgeführt werden, es wurde generell eine Suspension des Methylierungsmittels in CH_2Cl_2 beobachtet, so daß die Reaktion heterogen verlief. Bessere Ausbeuten wurden mit dem analogen Ethylmeerweinsalz Et_3OBF_4 erzielt, da in diesem Falle bedingt durch die gute Löslichkeit des Reagenzes eine homogene Reaktion beobachtet werden konnte. Allerdings war auch in diesem Falle ein Lösungsmittelwechsel auf CH_2Cl_2 unumgänglich; in Abwesenheit von CH_2Cl_2 konnte kein Umsatz von **4''** zu **5** beobachtet werden, erst bei Zugabe von etwa 50% CH_2Cl_2 erfolgte eine nennenswerte Produktbildung. Bei einem vollständigen Wechsel des Lösungsmittels auf CH_2Cl_2 konnte **5** dann schließlich in 83% Ausbeute isoliert werden.

⁷⁹ B.J. Wakefield, *Organolithium Methods* **1988**, Academic Press Limited.

⁸⁰ Eine weitere Synthese und Diskussion von Verbindung **5-Me** und ihr Einsatz in Folgereaktionen erfolgte daher nicht; die analytischen Daten dieses Komplexes können im Experimentellen Teil eingesehen werden.

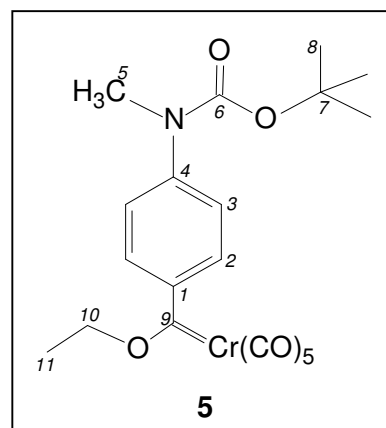
1.1.2.2. IR-Spektroskopie

Die Reaktionsverläufe können in allen Fällen sehr gut mittels der IR-Spektroskopie verfolgt werden. Nach dem Konzept der Lokalsymmetrie kann man das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment der Pentacarbonylchromcarbenkomplexe dabei losgelöst von der Gesamtsymmetrie des Moleküls betrachten, da die Kopplung der CO-Liganden mit dem Carbenliganden vernachlässigbar ist.⁸¹ Das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment ist im idealen Fall C_{4v} -symmetrisch, was für die ν_{CO} -Normalschwingungen zu zwei Schwingungen der Rasse A_1 und einer der Rasse E führt⁸². Im Realfall führt aber der Carbenligand zu einer verminderten Symmetrie des Gesamtkomplexes, was zusammen mit einer dadurch bedingten denkbaren Verzerrung der C_{4v} -Symmetrie häufig dazu führt, daß die eigentlich IR-inaktive B_1 -Bande schwach IR-aktiv und die Entartung der E-Bande aufgehoben wird⁸³.

Im Falle der Verbindung **5** kann im IR-Spektrum der etherischen Lösung bei $2059,6\text{ cm}^{-1}$ die A_1 -Schwingung neben der sehr schwachen B-Bande bei $1984,4\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Weiterhin zeigt das Spektrum die sehr intensive E-Bande bei $1947,8\text{ cm}^{-1}$ und entspricht damit den Erwartungen für einen Pentacarbonylchromcarbenkomplex.

1.1.2.3. NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum entspricht weitgehend dem Spektrum von Verbindung **4**, es zeigt im aromatischen Bereich bedingt durch die lokale Symmetrie des Rings für H-2 und H-3 bei 7,35 ppm und 7,23 ppm jeweils ein Dublett. Neu hinzugekommen sind die Signale des Carben-Ethoxysubstituenten mit dem Quartett der Methylenprotonen bei 4,96 ppm sowie dem korrespondierenden Triplett-Signal der Methylprotonen bei 1,59 ppm. Das Methyltriplett bei 3,20 ppm ist dem Aminomethylsubstituenten zuzuordnen und das starke Signal der neun Methylprotonen an C-8 bei 1,59 ppm zeigt, daß die BOC-Gruppe erwartungsgemäß die basischen Synthesebedingungen überstanden hat.



⁸¹ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, **1982**.

⁸² F.A. Cotton, A.D. Liehr, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, 175; M.A. El-Sayed, H.D. Kaesz, *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, 9, 310.

⁸³ L.E. Orgel, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 25; F.A. Cotton, C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4432; F.A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 702.

Im ^{13}C -NMR kann bei 344,9 ppm das Signal des Carben-Kohlenstoffs identifiziert werden, welches, bedingt durch den stark elektronenziehenden Charakter des Chroms, bei typisch hohem Feld erscheint. Bei 224,7 ppm und 217,0 ppm sind die Signale der Carbonylliganden zu finden, wobei ersteres seiner Intensität nach dem *trans*-ständigen Liganden zuzuordnen ist. Die Carbonylfunktion der amidischen BOC-Schutzgruppe findet sich bei 154,7 ppm, gefolgt von den beiden *ipso*-C des aromatischen Rings bei 150,2 ppm und 146,9 ppm. Die verbleibenden vier C-Atome des Aromaten erscheinen symmetriebedingt mit den auch im DEPT erkennbaren beiden Signalen zu C-2 und C-3 bei 125,8 ppm und 124,5 ppm. Das quartäre Signal bei 81,6 ppm ist wiederum dem quartären C-7 der BOC-Schutzgruppe zuzuordnen, ebenso wie das starke DEPT-aktive Signal bei 28,8 ppm, welches den entsprechenden Methyl-C entspricht. Der Ethoxysubstituent erscheint mit einem Methylensignal (nach DEPT) bei 77,7 ppm und einem Methylsignal bei 15,7 ppm. Das verbleibende Methylsignal bei 37,3 ppm kann dann dem *N*-Methylsubstituenten zugeordnet werden.

1.1.2.4. Massenspektrometrie

Der Molekülionenpeak bei $m/z = 455$ au wird aufgelöst und identifiziert die Verbindung zusammen mit der hochaufgelösten Masse dieses Peaks als Verbindung **5**. Das für die Pentacarbonylchromcarbenkomplexe charakteristische Zerfallsmuster infolge einer sukzessiven Abspaltung der fünf Carbonylliganden ist erkennbar, wobei der Basispeak des Spektrums durch das Ion nach Verlust aller fünf CO-Liganden bei $m/z = 355$ au gebildet wird. Die Abspaltung der BOC-Gruppe durch Verlust von Isobuten und CO_2 schließt sich hieran an und gibt somit auch im Massenspektrum Hinweise auf die Anwesenheit dieses Substituenten.

1.1.2.5. Röntgenstrukturanalyse von **5-Me**

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels wurden von Verbindung **5-Me** aus einer Lösung des Komplexes in Heptan orangefarbene, monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/c$ (No.14) erhalten (Abb. 7).

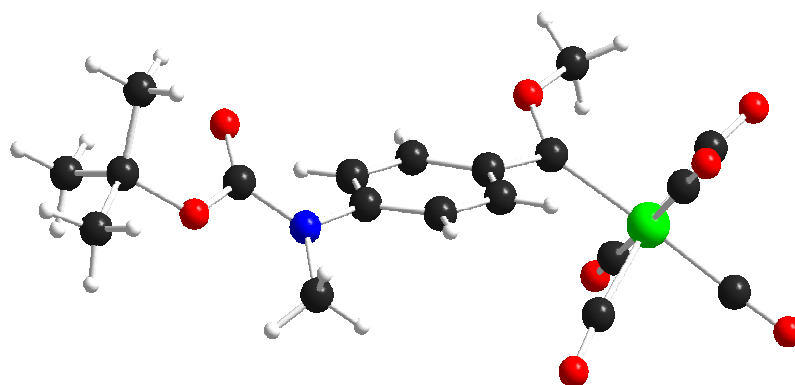


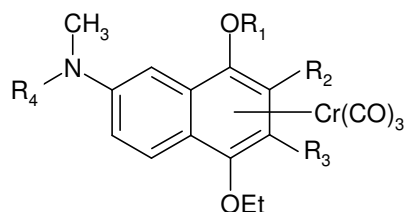
Abb. 7: Molekülstruktur des Pentacarbonylchromkomplexes **5-Me**

Die Ebenen der beiden trigonal planaren Substituenten an C1 und C4 stehen nahezu parallel zueinander mit einem Interplanarwinkel von $36,95(0)^\circ$ (C6-C1-C7-Cr1) bzw. $40,22(0)^\circ$ (C3-C4-N1-C10) zur aromatischen Ringebene. Die sterischen Gegebenheiten bewirken am Carbenkohlenstoff eine Verkleinerung des Winkels zwischen dem Aromaten und dem Methoxysubstituenten (O1-C7-C1) von idealen 120° auf $105,51(0)^\circ$, gleichzeitig werden die *cis*-ständigen CO-Liganden vom organischen Liganden abgebogen. Ebenfalls sterisch bedingt nehmen die BOC-Schutzgruppe und das Chromfragment eine antiperiplanare Konformation zueinander ein. Der Metall-Carbenkohlenstoff-Abstand beträgt $2,071(1) \text{ \AA}$ und der C4-N1-Abstand beträgt $1,426(1) \text{ \AA}$.

1.2. Synthese der Naphthylamin-Komplexe

Ausgehend von Verbindung **5** wurden verschiedene tricarbonylchromkomplexierte Naphthylaminverbindungen im Zuge einer [3+2+1]-Benzanellierung synthetisiert (Mechanismus und Diskussion s. B.1.3.3). Durch Verwendung von 3-Hexin und Tolan als Alkinkomponente konnten hierbei die Substituenten an C-2 und C-3 variiert sowie durch eine Variation der Hydroxy-Schutzgruppe im Zuge der Schützung der neugebildeten phenolischen Hydroxyfunktion eine Substituentenvariation an C-1 erreicht werden. Da die Synthese in allen Fällen von Verbindung **5** ausging, war der Ethoxy-Substituent an C-4 sowie die Aminofunktionalität an C-7 vorgegeben. Aufgrund der Tatsache, daß bei der Hydroxyschützung mittels *tert.*-Butyldimethylsilyltriflat (TBSOTf) eine Abspaltung der BOC-Schutzgruppe erfolgt (vgl. auch C.1.2.1.2), sind nachfolgend neben den direkt aus der Benzanellierung hervorgehenden Verbindungen **6**, **9**, **12** und **15** auch die durch Entschützung aus **6**, **9** und **12** hervorgehenden freien Naphthylamine **7**, **10** und **13** aufgeführt. Tab. 1 gibt die

dargestellten, thermodynamisch stabilen Naphthylaminkomplexe und die erzielten Ausbeuten wieder.



Tab. 1:

Übersicht über die dargestellten thermodynamisch stabilen Naphthylaminkomplexe

Verbindung	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ausbeute
6	Ac	Et	Et	BOC	88%
7	Ac	Et	Et	H	17%
9	CH ₃	Et	Et	BOC	71%
10	CH ₃	Et	Et	H	80%
12	CH ₃	Ph	Ph	BOC	54%
13	CH ₃	Ph	Ph	H	70%
15	TBS	Et	Et	H	49%

1.2.1. Präparative Ergebnisse

1.2.1.1. Benzanellierung

In keinem Falle konnte die Bildung von Indenderivaten beobachtet werden, was die im Vorfeld angestellte Vermutung bestätigt, daß eine Schützung der Aminofunktion dessen Donorfähigkeit abschwächt und die Stärkung der Cr-CO-Bindung unterbindet. Im Zuge der Benzanellierungsreaktion kann somit der CO-Ligand im Sinne einer [3+2+1]-Cyclisierung eingebaut und der Carbenkomplex zu einem Naphthalenderivat umgesetzt werden.

Sämtliche Benzanellierungsreaktionen wurden nach einem identischen Verfahren durchgeführt. Hierzu wurde Verbindung **5** zusammen mit einem Überschuß (5 eq.) des verwendeten Alkins 3-Hexin oder Tolan in CH₂Cl₂ gelöst und in drei Zyklen „freeze, pump and thaw“ von Sauerstoffresten befreit. Nachfolgend wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluß bei 55°C 3-4 Stunden refluxiert, wobei der Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch wie dünnschichtchromatographisch verfolgt wurde.

Im IR-Spektrum kann hierbei deutlich die Abnahme des Bandenmusters des Carbenkomplexes (A₁-Bande um 2060 cm⁻¹, E-Bande um 1950 cm⁻¹) und das gleichzeitige Anwachsen der typischen Banden eines Tricarbonylchromaren-Komplexes beobachtet

werden, wie es in Abb. 8 exemplarisch gezeigt ist⁸⁴. Durch die symmetrische Trisubstitution neben dem aromatischen Liganden am Chrom erhält man ein der Punktgruppe C_{3v} zugehöriges System, daß im IR-Spektrum die Banden der totalsymmetrischen A_1 -Schwingung (hier bei etwa 1950 cm^{-1}) neben derjenigen einer zweifach entarteten E-Schwingung zeigt (hier bei 1775 cm^{-1}). Diese Entartung wird aber durch den aromatischen Liganden häufig ganz oder teilweise aufgehoben, so daß man in den Spektren dieser Verbindungen fast immer zwei getrennte Banden oder zumindest eine Schulter an der E-Bande findet.

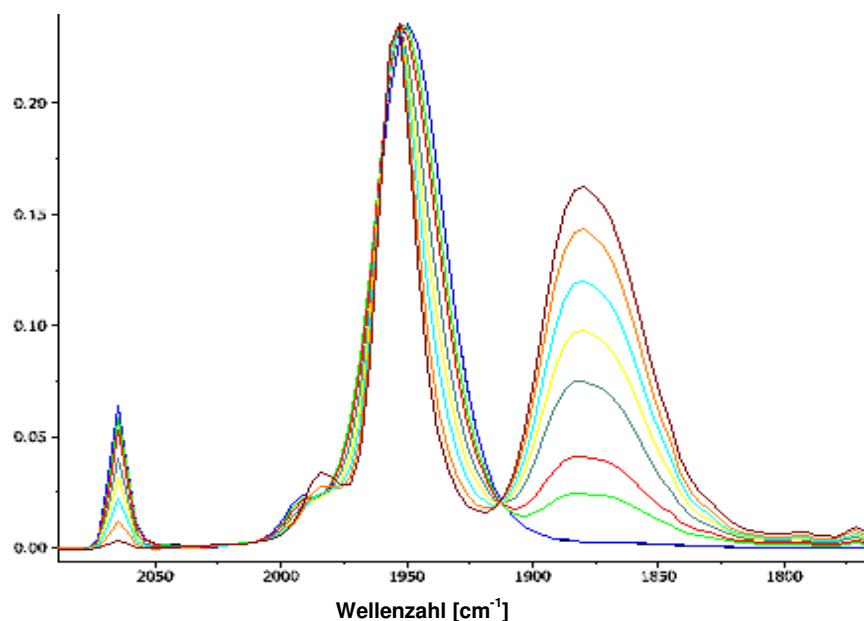


Abb. 8: IR-spektroskopischer Reaktionsverlauf der Benzanellierung eines Carbenkomplexes

Dünnschichtchromatographisch verfolgt man zweckmäßigerweise die Abnahme des Edukt-Spots, da der Spot des primär gebildeten Hydrochinons infolge der Zersetzung durch Oxidation mit Luftsauerstoff und Kontakt mit nicht-absolutem Laufmittel schlecht zur Reaktionskontrolle herangezogen werden kann.

Die Schützung der Hydroxyarene erfolgt unter Verwendung einer Base zur Deprotonierung der OH-Funktion zum Phenolat und nachfolgender Addition eines Elektrophils zum gewünschten Zielprodukt. Präparativ zeigte sich hierbei, daß das in der Diplomarbeit erarbeitete Verfahren zur Schützung des Hydrochinons unter Verwendung von sieben Äquivalenten 2,6-Lutidin und acht Äquivalenten TBSOTf bei 0°C zur Synthese der

⁸⁴ Häufig ist, wie auch im vorliegenden Beispiel, eine Überlagerung der A_1 -Bande des Tricarbonylchromkomplexes und der E-Bande des Ausgangscarbenkomplexes zu beobachten. Man verfolgt daher zweckmäßigerweise die Abnahme der Carben- A_1 -Bande und das Anwachsen der Produkt-E-Bande.

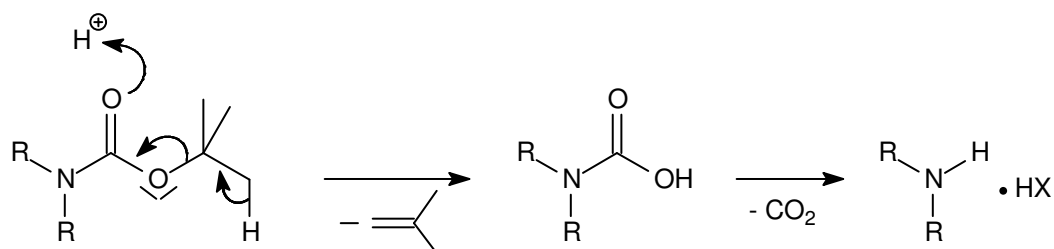
BOC-geschützten Naphthylamine nicht erfolgreich angewendet werden kann, da unter diesen Bedingungen eine Entschützung der BOC-Schutzgruppe erfolgt⁸⁵. Man erhält hierbei neben größeren Mengen der umgelagerten Verbindung **16** ausschließlich Verbindung **15** in 49% Ausbeute. Um dennoch Zugang zu den *N*-BOC-geschützten Naphthylaminen zu erhalten wurde versucht, statt der TBS-Schutzgruppe eine Methylveretherung des Hydrochinons zu erreichen. Unter Beibehaltung der erfolgreich eingesetzten Base 2,6-Lutidin und Variation des Elektrophils zu Methyltriflat konnte aber erstaunlicherweise unter Verwendung der gegebenen Mengenverhältnisse (7eq. 2,6-Lutidin, 8 eq. Methyltriflat) keinerlei Produktbildung verzeichnet werden. Auch die Verwendung des Methyl-Meerweinsalzes (Me_3OBF_4) führte nur zur Zersetzung des Hydrochinons. Hingegen erlaubte ein Wechsel der verwendeten Base hin zu *n*-Butyllithium (2 eq.) nach Zugabe von 4 eq. Methyltriflat die erfolgreiche Synthese der Methylether in guten Ausbeuten (**10**: 80%; **13**: 70%). Bedingt durch die Stärke der eingesetzten Base war es bei den Benzanellierungen mit 3-Hexin allerdings notwendig, nach erfolgreicher Umsetzung zum Hydrochinon das Lösungsmittel zusammen mit dem verbleibenden nichtumgesetzten Alkin im Hochvakuum zu entfernen, da es ansonsten zu einer Deprotonierung der aciden Protonen des Alkins kommt, was zu einer Polymerisation führt, was die säulenchromatographische Aufarbeitung stark erschwert. Bei Verwendung von Tolan kann dieser Schritt entfallen, da hier keine aciden Protonen existieren.

Die Acetylschützung zu Verbindung **6** kann infolge der hohen Reaktivität des verwendeten Acetylbromids gänzlich ohne Basenzugabe erfolgen, zusätzlich sollte das Acetylbromid vor der Zugabe in CH_2Cl_2 auf eine Konzentration von etwa 0,1M verdünnt werden um Zersetzungsreaktionen zu vermeiden. Man erhält die acetylgeschützte Verbindung **6** in 88% Ausbeute.

1.2.1.2. BOC-Entschützung

Die Entschützung der BOC-Schutzgruppe wird in der Literatur zumeist durch Trifluoressigsäure oder auch durch die besser dosierbaren Lösungen von HCl in Diethylether erreicht. Hierbei kommt es unter Eliminierung von Isobuten zur Ausbildung einer Carbamidsäure, welche anschließend unter CO_2 -Abspaltung das freie Amin in Form des Ammoniumsalzes bildet (Schema 26).

⁸⁵ P.J. Kocienski, *Protecting Groups*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1994.



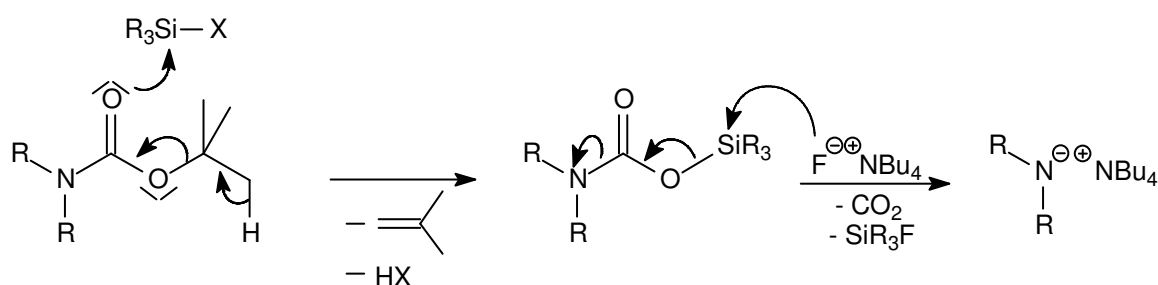
Schema 26: Saure Entschützung der BOC-Schutzgruppe durch Brønstedt-Säuren.

Dieses Verfahren konnte unter Verwendung von Trifluoressigsäure (TFA) mit Erfolg auch für die Entschützung der eigenen Systeme angewandt werden. Nach Zugabe von TFA im Überschuß zu Lösungen der geschützten Edukte in CH₂Cl₂ konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden, die auf austretendes CO₂ infolge einer Spaltung der BOC-Gruppe hinweist. Aus den Vorarbeiten im Zuge der Diplomarbeit war bereits bekannt, daß die Ammoniumsalze der Tricarbonylchromarenkomplexe von geringer Stabilität sind und zur Zersetzung neigen, daher wurden die primär gebildeten Ammoniumsalze nicht isoliert; statt dessen wurde direkt im Anschluß das Lösungsmittel und die flüchtige TFA im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit NEt₃ zum freien Amin deprotoniert. Dünnschichtchromatographisch konnte daraufhin der neue Spot der Zielverbindung neben einem weiteren Spot, der dem bereits umgelagerten Komplexisomer zuzuordnen ist, nachgewiesen werden.

Die harschen Bedingungen dieser Entschützungsmethode führten trotz der Durchführung der Reaktion im Eisbad noch zu starker Zersetzung, erkennbar am Produktpot des freien aromatischen Liganden im Dünnschichtchromatogramm. Eine Ausbeuteverbesserung konnte durch Verwendung verdünnter Lösungen von TFA und NEt₃ erreicht werden, aber die intermediär gebildete instabile Ammoniumverbindung des Cr(CO)₃-komplexierten Naphthylamins führte dennoch zu Ausbeuteverlusten. Es wurde daher ein alternatives Entschützungsverfahren angewendet, das als Nebenreaktion auch schon bei der TBS-Schützung im Zuge der Synthese zu **15** auftrat und dort die Isolierung der BOC-geschützten Spezies verhinderte.

Durch Umsetzen der BOC-geschützten Aminoverbindungen mit Silylierungsreagenzien in Gegenwart von Basen wie 2,6-Lutidin oder NEt₃ kann analog dem zuvor beschriebenen Angriff einer Brønstedt-Säure auch das Silylierungsreagenz infolge einer Addition an die Carbonylverbindung die Abspaltung von Isobuten initiieren, was zur Ausbildung eines

mitunter isolierbaren Silylcarbamats führt⁸⁶. In einem Eintopfverfahren kann dieses nachfolgend mit Tetra-*N*-butylammoniumfluorid (TBAF) umgesetzt werden, wobei sich, bedingt durch die Fluorophilie des Siliciums, das Silylcarbamat unter CO₂-Abspaltung zersetzt und das dabei entstehende Amid-Ion durch das von der Hilfsbase gebundene HX zum freien Amin protoniert wird (Schema 27). Die Base ist hierbei zwingend notwendig, da sie als Protonenfänger für das bei der Reaktion gebildete HX dient, das nachfolgend zum Reprotonieren benötigt wird; in Abwesenheit einer Base sind die Ausbeuten geringer und man erhält meist keine definierten Produkte.



Schema 27: Saure Entschüttung der BOC-Schutzgruppe durch Silylierungsreagenzien

Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der eingangs erwähnten Brønstedt-sauren Entschüttung besteht einerseits darin, daß die verwendeten Reagenzien weitaus weniger aggressiv und somit schonender für die verwendeten empfindlichen, metallorganischen Systeme sind. Andererseits wird intermediär kein Ammonium-Ion ausgebildet, welches für die Zersetzung der metallorganischen Verbindungen im Zug der Entschüttungsreaktion verantwortlich gemacht wird, was die Produktausbeuten teilweise nennenswert verbessert. Einzig bei der Entschüttung von Verbindung **6** zu Verbindung **7** konnte nur eine sehr geringe Ausbeuteverbesserung erzielt werden – in keinem Falle wurden mehr als 17% an entschütteter Verbindung **7** isoliert – was auf die Labilität der Acetylschutzgruppe unter diesen Bedingungen zurückgeführt werden kann. Unter Regeneration des freien Hydrochinons infolge der Abspaltung der Acetylschutzgruppe erfolgt Oxidation zum Chinon, was unter Verlust des Tricarbonylchromfragments zur Zersetzung der Verbindung führt.

Die besten Ausbeuten in der Entschüttung der BOC-Schutzgruppe wurden in der Literatur mit Trimethylsilyl-Triflat erzielt, so daß auch in den eigenen Umsetzungen dieses Elektrophil Verwendung fand.

⁸⁶ M. Sakaitani, Y. Ohfuné, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 870.

1.2.2. IR-Spektroskopie

Durch die Bindungsverhältnisse in den Tricarbonylchromaren-Komplexen ist der Einfluß unterschiedlich elektronenreicher Arenliganden auf das Metallfragment deutlich an der ν_{CO} -Streckschwingungsfrequenz zu erkennen. Die Bindung der CO-Liganden an das Chromatom wird gemeinhin beschrieben durch die Kombination zweier Teilbindungen, einer σ -Hinbindung aus dem $5\sigma^*$ -HOMO des CO in ein unbesetztes d-Orbital mit σ -Geometrie des Chroms und einer π -Rückbindung aus einem besetzten d-Orbital geeigneter Geometrie in das $2\pi^*$ -LUMO des CO-Liganden. Hieraus ergibt sich, daß eine lokale Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum, wie sie durch einen elektronenreichen aromatischen Liganden induziert wird, die π -Rückbindung in das antibindende $2\pi^*$ -Molekülorbital verstärkt, wodurch die C-O-Bindungsordnung abnimmt. Im IR-Spektrum macht sich dies durch eine bathochrome Verschiebung der CO-Bande infolge der verringerten Anregungsenergie bemerkbar.

In den IR-Spektren der dargestellten Verbindungen ist dieser Einfluß ebenfalls deutlich erkennbar (Tab. 2). Die ν_{CO} -Banden der durch die BOC-Schutzgruppe stärker akzeptorsubstituierten Verbindungen **6**, **9** und **12** erscheinen bei höheren Wellenzahlen als es bei den entschützten Verbindungen **7**, **10** und **13** der Fall ist, in denen das freie Elektronenpaar des Amins den aromatischen Ring elektronenreicher gestalten. Weiterhin kann der elektronenziehende Einfluß der Acetylschutzgruppe in **6** und **7** sowie der -I-Effekt der Phenylliganden in **12** und **13** (Hypsochromie) wie auch der Donorcharakter der Silylschutzgruppe in **15** (Bathochromie) in den Bandenlagen wiedererkannt werden.

Verbindung ^a	A ₁ [cm ⁻¹]	E [cm ⁻¹]	
6	1959	1882	
9	1959	1891	1878
12	1961	1895	1878
7	1955	1886	1872
10	1951	1882	1866
13	1953	1888	1866
15	1949	1878	1862

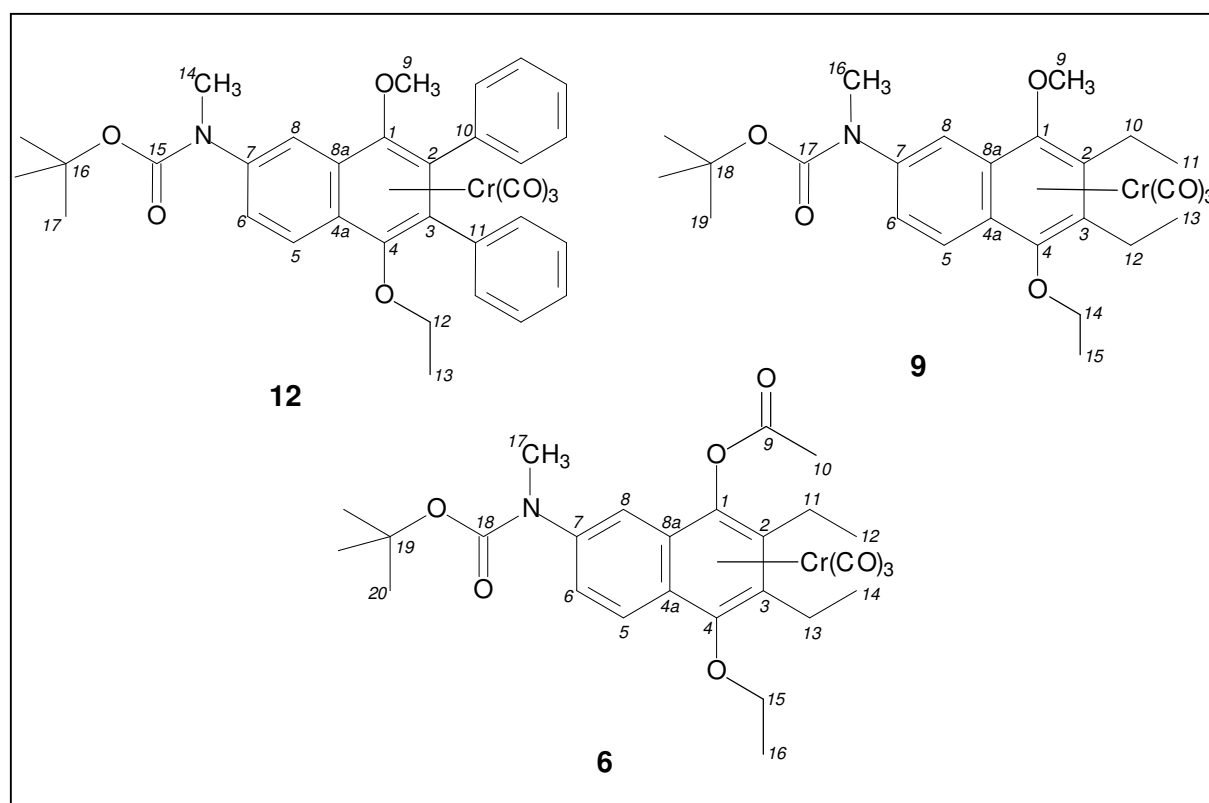
^aalle Spektren gemessen in Et₂O, **6** gemessen in CH₂Cl₂

Tab. 2: IR-Spektrenvergleich der geschützten und entschützten Naphthylamine

Die Struktur der IR-Spektren entspricht in allen Fällen den Erwartungen für einen Tricarbonylchromarenkomplex der lokalen Symmetrie C_{3v} ; es wird eine starke A_1 -Bande neben einer schwächeren E-Bande beobachtet, deren Entartung durch den symmetrieverzerrenden aromatischen Liganden aber häufig gestört ist. Dieser Effekt ist insbesondere in Diethylether als Lösungsmittel durch eine deutlich Bandenseparation bemerkbar, in CH_2Cl_2 beobachtet man hingegen meist nur eine breite Bande.

1.2.3. NMR-Spektroskopie

1.2.3.1. NMR-Spektren der BOC-geschützten Verbindungen 6, 9 und 12



Die 1H -NMR-Spektren der BOC-geschützten Verbindungen 6, 9 und 12 entsprechen in allen Punkten den Erwartungen. Die aromatischen Ringprotonen des nichtkomplexierten aminosubstituierten Rings erscheinen bei Verschiebungswerten um 7,5 ppm und sind anhand der charakteristischen Kopplungen eindeutig zuzuordnen. Es handelt sich daher in allen Fällen um die nichtumgelagerten, thermodynamisch stabilen Komplexisomere.

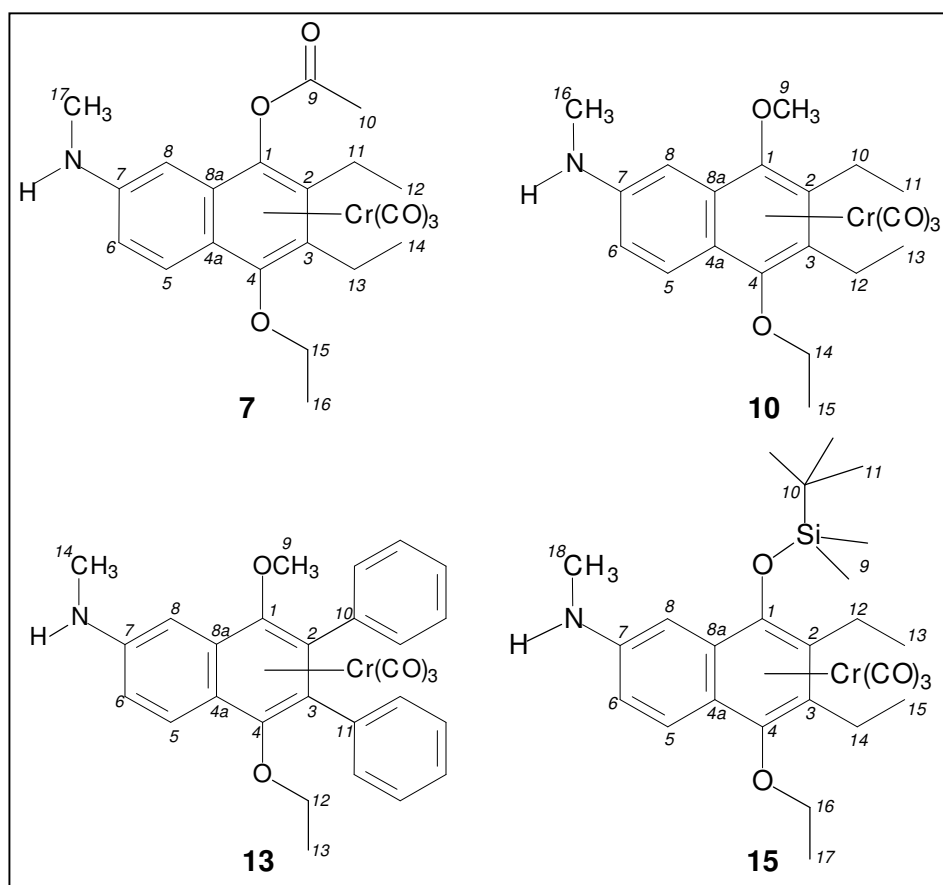
Die Methylprotonen der *tert.*-Butyl-Gruppe der BOC-Schutzgruppe liegen mit δ -Werten um 1,45 ppm im erwarteten Bereich. Allen Verbindungen ist die Aufspaltung der Methylenprotonen des Ethoxy-Substituenten an C-4 gemein, die infolge der Anwesenheit des

Tricarbonylchrom-Fragments diastereotop und daher nicht mehr magnetisch äquivalent sind. Man beobachtet für jedes dieser Protonen somit ein Signal mit einer Dublett/Quartett-Aufspaltung infolge der geminalen $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 9 Hz neben der vicinalen $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 7 Hz zu den Methylprotonen. Dasselbe Phänomen ist auch für die Methylenprotonen der Ethylgruppe in **6** und **9** zu beobachten; man findet vier Signale mit einer Dublett/Quartett-Kopplung, wobei die geminale Kopplung mit 14 Hz hier größer ist. Da die Verschiebungsdifferenzen der Protonen allerdings nur gering sind, überlagern sich diese Signale meist zu Multipletts. Die Methyltripletts der Ethoxy- und der Ethylsubstituenten werden wie das N-Methylsingulett des Aminomethylsubstituenten im typischen Verschiebungsbereich dieser Gruppen gefunden. Auch die Methoxysingulett der Verbindungen **9** und **12** wie das Methylsingulett der Acetylschutzgruppe in **6** und die aromatischen Protonen der Phenylsubstituenten in **12** sind im erwarteten Verschiebungsbereich zu finden und ermöglichen eine eindeutige Zuordnung zur Struktur der jeweiligen Verbindung.

Im ^{13}C -NMR erscheinen die Carbonylliganden des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments bei 233 ppm als das Signal bei tiefstem Feld. Im Spektrum von **6** folgt das C-9 der Acetylschutzgruppe bei 170 ppm, gefolgt vom Carbonyl-C-Signal der BOC-Schutzgruppe bei 155 ppm in allen Fällen. Das Signal des aminosubstituierten C-7 findet sich um 144 ppm. Die nachfolgenden Signale des Naphthalengerüst unterscheiden sich für die Verbindungen nahezu nicht, wobei zu bemerken ist, daß die Signale der phenolischen C-1 und C-4 wie auch die Signale für C-2 und C-3 den für einen tricarbonylchrom-substituierten Ring typischen Hochfeldshift zeigen, der durch den starken Elektronenzug des Komplexfragments zu erklären ist. Die beiden Signale der phenolischen C-1 und C-4 erscheinen bei Verschiebungswerten um 133 ppm – Verbindung **6** macht hierbei bedingt durch die Acetylschutzgruppe eine Ausnahme mit einem Signal bei 123 ppm für C-1 – gefolgt von den nichtsubstituierten C-5, C-6 und C-8, die auch über das DEPT zuzuordnen sind. Im Falle von Verbindung **12** überlagern hier teilweise die Signale der Phenylsubstituenten an C-2 und C-3. Den Abschluß des aromatischen Bereichs bilden die Signale von C-2 und C-3 bei 105 bis 107 ppm sowie die Brückenatome C-4a und C-8a bei ebenfalls infolge der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexierung typisch hohem Feld mit 103 bis 98 ppm. Das quartäre C-Atom der BOC-Schutzgruppe bei 82 ppm findet sich in allen Spektren, gefolgt vom Methylen-C der Ethoxyfunktion an C-4 um 74 ppm. Für die Verbindungen **9** und **12** folgt C-9 zwischen 64 und 66 ppm. Allen gemein ist das folgende Signal des Aminomethylsubstituenten bei 38 ppm und das Signal der BOC-Methylgruppen

bei 29 ppm. Für **6** und **9** folgen die beiden nach dem DEPT eindeutig identifizierbaren Methylen-C der Ethylgruppen bei etwa 21 ppm und der drei Methyl-C bei 15-16 ppm, die dem Ethylsubstituenten an C-2 und C-3 wie dem Ethoxysubstituenten an C-4 zuzuordnen sind. Verbindung **12** weist hier nur das Methyl-Signal der Ethoxygruppe auf wohingegen **6** das zusätzliche Signal des Acetyl-C-10 bei 20,9 ppm zeigt.

1.2.3.2. NMR-Spektren der entschützten Verbindungen **7**, **10**, **13** und **15**



In den ^1H -NMR Spektren der entschützten Verbindungen **7**, **10**, **13** und **15** befinden sich die aromatischen Protonen H-5, H-6 und H-8 mit Verschiebungswerten von 6-8 ppm wie in den analogen geschützten Verbindungen im normalen aromatischen Bereich. Die Verbindungen können damit eindeutig als die nichtumgelagerten, thermodynamisch stabilen Komplexisomere identifiziert werden. Bedingt durch das Fehlen des elektronenziehenden Effekts der BOC-Schutzgruppe ist der aromatische Ring elektronenreich, wodurch die aromatischen Protonen verglichen mit den Signallagen in den entsprechend geschützten Verbindungen zu höherem Feld verschoben werden. Mit Ausnahme des Signals des zum Aminosubstituenten *meta*-ständigen H-5, welches in allen Spektren mit nahezu identischen

Verschiebungswerten im Vergleich zu den geschützten Verbindungen erscheint, beobachtet man für die mit der Aminogruppe in direkter Konjugation stehenden *ortho*-ständigen Protonen einen deutlichen Hochfeldshift zu Werten um 6,8 ppm für H-6 und 6,3 ppm bis 6,6 ppm für H-8. Eine Ausnahme macht hier das Signal von H-8 im Spektrum von **7**, welches infolge des Anisotropieeffekts der acetylschen Carbonylgruppe an C-1 noch höher bei 5,9 ppm zu finden ist.

Im aliphatischen Bereich des Spektrums findet sich in allen Fällen bei Werten um 4,2 ppm bis 4,3 ppm das breite Signal des Aminoprotons mit einer Quartettaufspaltung infolge der 5 Hz-Kopplung zum Aminomethylsubstituenten. Dieser findet sich als Dublett entsprechender Kopplung bei Werten um 2,9 ppm und beweist somit in allen Fällen die Existenz des freienamins.

Die Struktur des restlichen Spektrums entspricht den Spektren der analogen geschützten Verbindungen. Die diastereotopen Methylenprotonen des Ethoxysubstituenten zeigen in allen Fällen ein Dublett/Quartett-Signal um 4,0 ppm (**13**: 3,5 ppm) überlagert vom Singulett des Methoxysubstituenten bei δ -Werten von 3,5 bis 4,0 ppm in **10** und **13**. Verbindung **7**, **10** und **15** zeigen die vier diastereotopen Methylensignale der Ethylsubstituenten an C-2 und C-3 als Dublett/Quartett zwischen 2,5 und 2,9 ppm; die Protonen der Phenylsubstituenten in **13** erscheinen als nichtaufgelöstes Multiplett bei 7,2 ppm. Die acetylsche Methylgruppe in **7** findet sich als Singulett bei 2,48 ppm.

Allen Verbindungen gemein ist das Triplett der Ethoxy-CH₃-Protonen bei 1,5 ppm (**13**: 1,1 ppm), die ethylsubstituierten Verbindungen **7**, **10** und **15** weisen zusätzlich die zwei Ethyl-CH₃-Triplets um 1,3 ppm auf. Die *tert.*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe in Verbindung **15** läßt sich anhand des starken *tert.*-Butylsinguletts bei 1,11 ppm und den beiden diastereotopen Methylsinguletts bei charakteristisch hohem Feld für siliciumgebundene Methylgruppen bei 0,50 und 0,54 ppm identifizieren.

Die auffällige Abweichung der Methoxy- und Ethoxysignale in **13** von den entsprechenden Werten in **10** läßt sich anhand der Röntgenstruktur von Verbindung **13** erklären (Abb. 9), identische Verhältnisse finden sich aber auch in der qualitativ besseren Röntgenstruktur von **14** (Abb. 14). Es ist zu erkennen, daß sich die Phenylsubstituenten an C-2 und C-3 nahezu orthogonal zur Ebene des Naphthalengerüsts ausrichten, wodurch die Substituenten an C-1 und C-4 durch die starke magnetische Anisotropie der aromatischen Ringe eine größere Abschirmung erfahren und daher bei höherem Feld absorbieren.

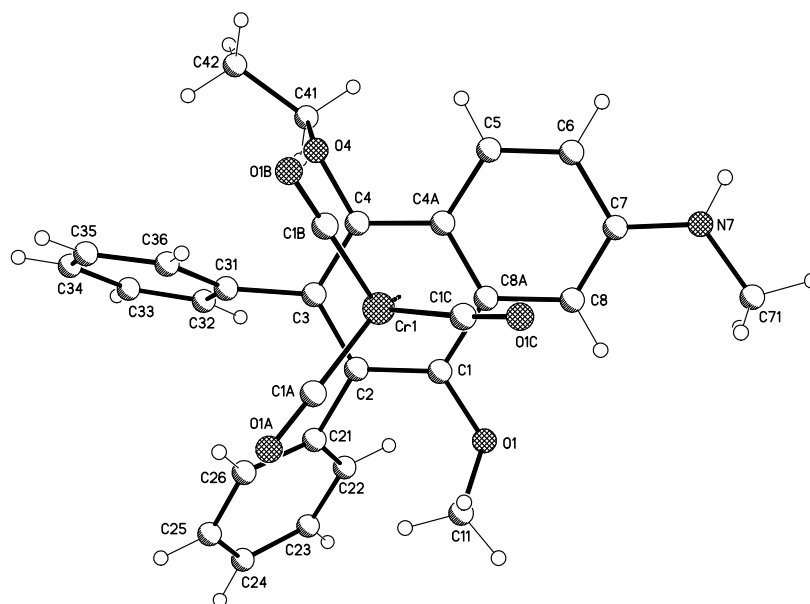


Abb. 9: Molekülstruktur zu Verbindung **13**. Bedingt durch die mindere Qualität der Kristalle konnte nur die Struktur der Verbindung verifiziert werden.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen in allen Fällen das Carbonyl-Signal des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments bei 235 ppm als Signal bei tiefstem Feld. Im Spektrum von **7** schließt hieran das Signal der acetylischen Carbonylgruppe bei 171 ppm an, gefolgt vom N-substituierten C-7 bei 150 ppm in allen Fällen. Die phenolischen C-1 und C-4 erscheinen bedingt durch die Komplexbildung typischerweise hochfeldverschoben um 136 ppm für C-4 und 130 ppm für C-1, wobei das C-1 von **8** infolge der acetylischen Schirmung bei 121,3 ppm zu finden ist. C-2 und C-3 erscheinen bei δ -Werten um 107 bis 110 ppm und die verbrückenden Atome C-4a und C-8a um 102 ppm bzw. 91 ppm; alle Signale sind über das DEPT eindeutig als quartäre C-Atome zuzuordnen. Die unsubstituierten Ringkohlenstoffe C-5, C-6 und C-8 können ebenfalls über das DEPT identifiziert werden. Das *meta*-ständige C-5 erscheint analog zu den geschützten Verbindungen nahezu unverändert bei etwa 128 ppm, wohingegen die *ortho*-ständigen C-6 und C-8 infolge des donierenden Effekts des Aminosubstituenten einen deutlichen Hochfeldshift erfahren. C-6 findet sich um 121 ppm und C-8 unterliegt wie auch C-8a mit δ -Werten um 93 ppm einem noch deutlicheren Einfluß. Im Falle von **13** überlagern im aromatischen Bereich noch die Signale der Phenylsubstituenten.

Im aliphatischen Bereich des Spektrums findet sich in allen Fällen das Signal des sekundären C-Atoms des Ethoxysubstituenten um 73 ppm, gefolgt vom Methoxysignal bei 66,4 ppm (in **10**) bzw. 64,4 ppm (in **13**). Bei 31 ppm erscheint der N-Methylsubstituent. Die Ethylsubstituenten von **7**, **10** und **15** zeigen zwei Methylen-C um 21 ppm und 22 ppm sowie

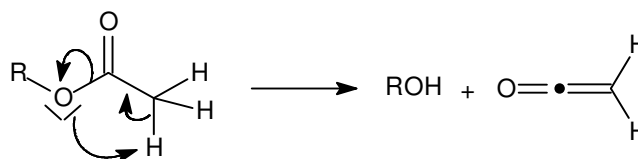
zwei primäre C-Atome zwischen 15 ppm und 17 ppm; auch die Methylgruppe des Ethoxysubstituenten führt in allen Fällen zu einem primären C-Signal in diesem Verschiebungsbereich. Die Acetylsubstitution in **7** zeigt sich durch ein Methylsignal bei 21,4 ppm und die TBS-Schutzgruppe in **15** führt zu einem starken Methylsignal bei 26,7 ppm, welches der *tert.*-Butylgruppe zuzuordnen ist, und zwei Signalen der siliziumgebundenen Methyl-C bei typisch hohen $-0,5$ ppm und $-2,4$ ppm.

1.2.4. Massenspektrometrie

1.2.4.1. Massenspektren der geschützten Verbindungen **6**, **9** und **12**

In den Spektren der Verbindungen **9** und **12** kann der Molekülionenpeak aufgelöst werden, im Spektrum der Verbindung **6** ist dies aufgrund der hohen Labilität des Moleküls nicht möglich. Eine genaue Analyse des Zerfallsschemas erlaubt aber dennoch die Zuordnung zu Verbindung **6**.

Der primäre Zerfall des Moleküls entspricht dem sukzessiven Verlust der drei Carbonylliganden des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragments, gefolgt vom Verlust des kompletten Metallfrag-



Schema 27: Kettenverlust durch Onium-Reaktion

ments, was zu einem Peak bei $m/z = 415$ au führt. Nachfolgend wird eine Oniumreaktion der Acetylschutzgruppe beobachtet, die unter Verlust von Dihydroketen ($m/z = 42$ au) zu einem Peak bei 373 au führt (Schema 27). Der Basispeak des Spektrums bei $m/z = 317$ au wird durch nachfolgende Abspaltung von Isobuten aus der BOC-Schutzgruppe, wie dies bereits zu Verbindung **5** beschrieben wurde, gebildet. Der Peak bei $m/z = 273$ au geht auf einen anschließenden CO_2 -Verlust zurück, womit das charakteristische Zerfallsschema der BOC-Gruppe durch Verlust von Isobuten (56 au) und CO_2 (44 au) auch in diesem Spektrum gefunden werden kann.

Die Spektren der Verbindungen **9** und **12** zeigen neben den einleitenden Peaks für den Verlust der Carbonylliganden die Peaks für den kompletten Verlust des Metallfragments und nachfolgend die Peaks für den sukzessiven Verlust des Isobutens und des CO_2 -Moleküls aus der BOC-Gruppe. Im Spektrum zu Verbindung **9** ist der Basispeak gegeben durch den Verlust des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments und des Isobutens aus der BOC-Schutzgruppe, Verbindung **12** zeigt den Basispeak durch Verlust von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ und der kompletten BOC-Schutzgruppe infolge von Isobuten- und CO_2 -Abspaltung.

Die hochaufgelöste Masse des Molekülionenpeaks entspricht im Falle von **9** und **12** den berechneten Werten, womit alle Verbindungen als eindeutig charakterisiert gelten können.

1.2.4.2. Massenspektren der entschützten Verbindungen **7**, **10**, **13** und **15**

In allen Spektren kann der Molekülionenpeak aufgelöst werden. Die hochaufgelöste Masse erlaubt in allen Fällen eine Zuordnung der gemessenen Verbindung gemäß der Elementzusammensetzung.

In den Spektren der Verbindungen **7**, **10** und **15** kann als primäre Zerfallsreaktion der sukzessive Verlust der drei Carbonylliganden des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragments beobachtet werden. Der Basispeak wird in diesen Spektren durch das Ion des freien Liganden nach Verlust des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments erzeugt. Im Spektrum von **13** wird, analog zu den beobachteten Zerfällen in der geschützten Verbindung **6**, der Basispeak wiederum durch Ketenabspaltung und Verlust des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments erzeugt.

1.2.5. Röntgenstrukturen von **9**, **10** und **15**

1.2.5.1. Röntgenstrukturanalyse von **9**

Aus einer Lösung von **9** in Diethylether konnten durch langsames Entweichen des Lösungsmittels bei -78°C orangerote monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/c$ (No.14) erhalten werden (Abb. 10).

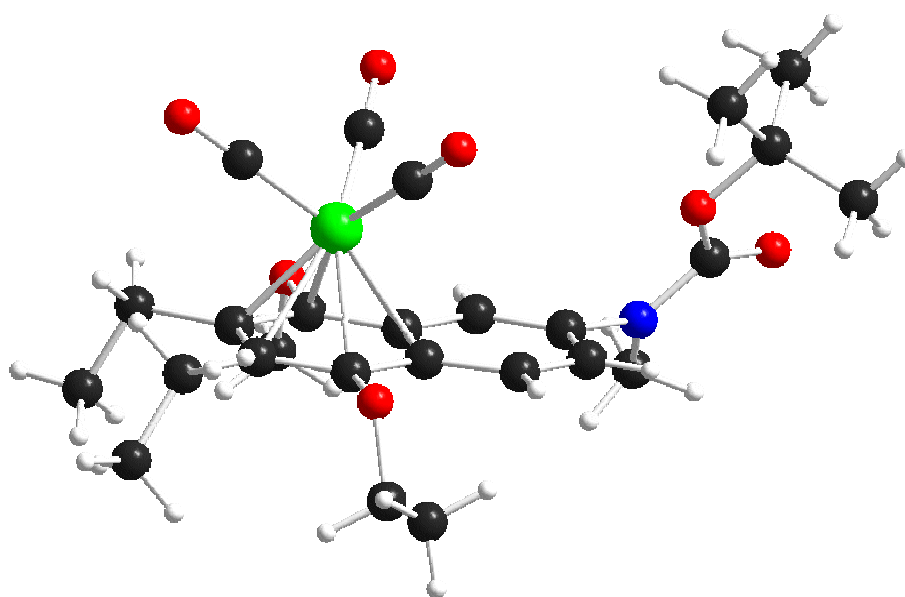


Abb. 10: Molekülstruktur des geschützten Tricarbonylchromkomplexes **9**

Das Tricarbonylchromkomplexfragment findet sich etwas zur Ringperipherie hin verschoben, die Abstände der Brückenatome zum Chromatom sind mit 2,276(0) Å (C4a-Cr) und 2,292(1) Å (C8a-Cr) länger, als die Abstände der Atome C1 bis C4 zum Metall mit etwa 2,22 Å. Die Carbonylliganden stehen gestaffelt zu den Ringatomen, wobei die beiden der BOC-Gruppe zugewandten Liganden steiler aufgerichtet und die Cr-CO-Abstände mit 1,84 Å etwas länger sind als im Fall des dritten, dem BOC-Fragment abgekehrten Liganden (1,52 Å). Die aromatischen Substituenten sind dem Chromfragment abgewandt; der aromatische Ring ist planar und nicht verzerrt. Das BOC-geschützte Amin nimmt einen Interplanarwinkel von 62° zwischen der amidischen Bindungsebene und der Ringebene ein, wodurch die Elektronendelokalisation mit dem aromatischen Ring unterbunden wird. Das Tricarbonylchromfragment und die BOC-Schutzgruppe sind *syn*-ständig bezüglich der Aromatenebene angeordnet. Der N7-C7-Abstand beträgt 1,423(2) Å.

1.2.5.2. Röntgenstrukturanalyse von 10

Aus einer Lösung von **10** in Diethylether konnten durch langsames Entweichen des Lösungsmittels bei -20°C orangerote monokline Kristalle der Raumgruppe P2₁/c (No.14) erhalten werden (Abb. 11).

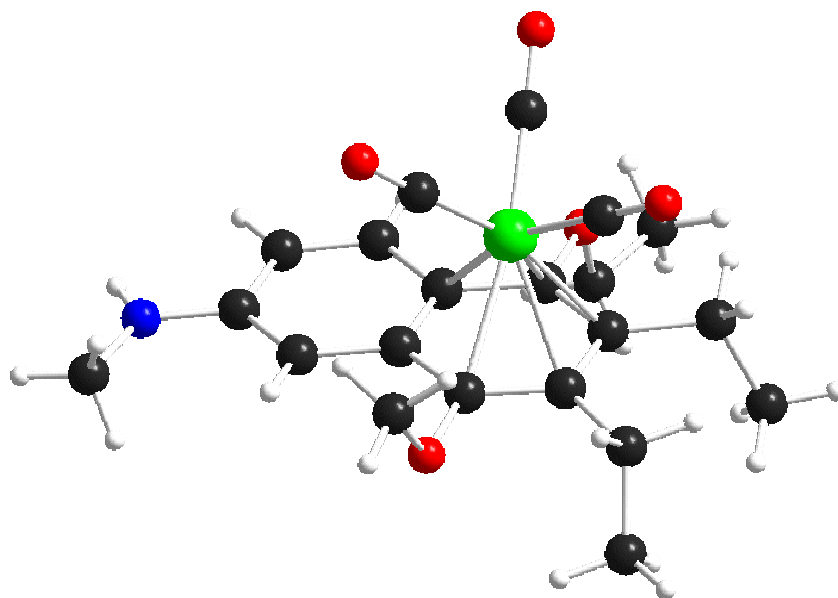


Abb. 11: Molekülstruktur des entschützten Tricarbonylchromkomplexes **10**

Man erkennt deutlich, daß das entschützte Amin nunmehr völlig coplanar zum Ring steht, was für eine vollständige Delokalisation des freien Elektronenpaares in das Ring- π -System spricht. Die Abstände des Chromatoms zu den Ringatomen sind im Vergleich zu **9** etwas

verlängert (C2-Cr 2.253(1); C1-Cr 2.272(2); C8a-Cr1 2.364(2); C4a-Cr1 2.302(1); C4-Cr1 2.229(1); C3-Cr1 2.237(1)), wobei das Metallkomplexfragment wiederum deutlich von der Ringverbindungsachse in Richtung auf die Ringperipherie verschoben ist. Weiterhin ist der Abstand zu C1 und C2 vergrößert, was auf die sterische Wechselwirkung mit der auf das Chromfragment hinggerichteten Methoxygruppe an C1 zu erklären ist. Der CO-Rotor ist verzerrt gestaffelt ausgerichtet und die Abstände der Liganden zum Chrom sind im Gegensatz zu den Verhältnissen in **9** mit 1,83 Å nahezu völlig gleichwertig, da der sterische Anspruch der BOC-Schutzgruppe fehlt. Der Bindungsabstand C7-N7 beträgt 1,362(0) Å und ist damit im Vergleich zum gemessenen Abstand in **9** deutlich kürzer, was auf die erhöhte Bindungsordnung schließen läßt.

1.2.5.3. Röntgenstrukturanalyse von **15**

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer etherischen Lösung von **15** bei -20°C können orangerote, monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/n$ (No.14) erhalten werden (Abb. 12).

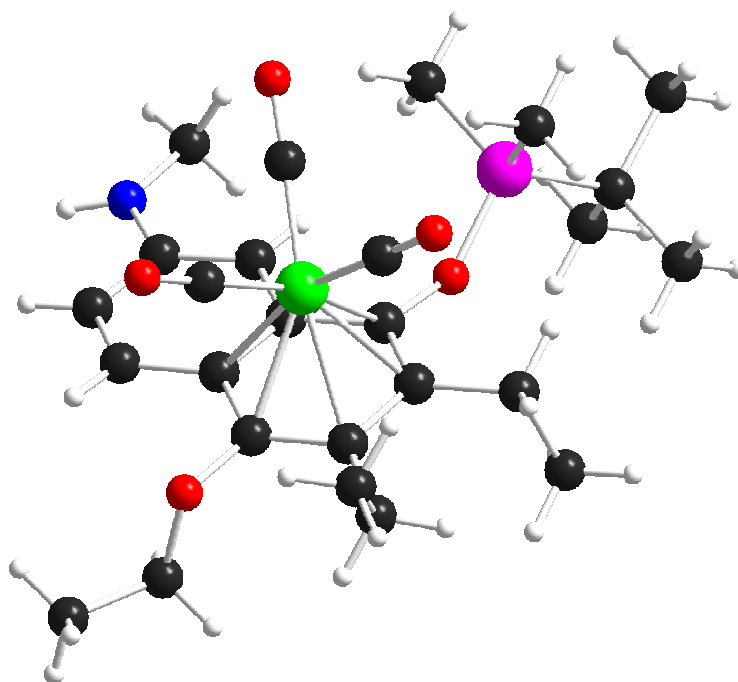


Abb. 12: Molekülstruktur des O-silylgeschützten Tricarbonylchromkomplexes **15**

Innerhalb des Moleküls besteht ein starker sterischer Druck seitens des Silylsubstituenten auf das Chromfragment, was sich in den deutlich verlängerten Bindungsabständen von C1 (2,291(1) Å) und C8a (2,349(2) Å) zum Chrom bemerkbar macht. Ebenfalls bedingt durch die voluminöse Silylschutzgruppe steht der Carbonyl-Rotor nahezu ekliptisch zu C2, C4 und C6.

Der Aminosubstituent findet sich wie in **10** völlig coplanar zur Ringebene und der N7-C7-Abstand beträgt 1,363(1).

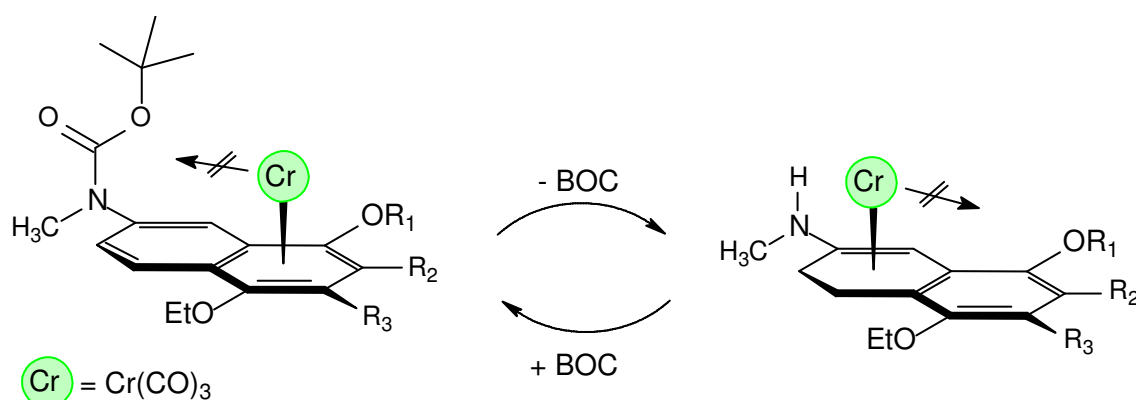
1.3. Umlagerungsverhalten

Das Ziel der Arbeiten ist die Entwicklung eines schaltbaren Komplexes, in dem das Tricarbonylchromfragment entlang der aromatischen Ringebene intramolekular reversibel verschoben werden kann. Im Vorfeld dieser Arbeit gab es Hinweise, daß das Metallkomplexfragment innerhalb eines mehrkernigen aromatischen Systems bevorzugt jenen Ring komplexiert, der bedingt durch das Substitutionsmuster bessere Elektronendonoreigenschaften aufweist und dadurch zu einem elektronenreichen Chromkomplex führt⁶². Dies wurde mit dem hohen Elektronenzug des Metallfragments begründet, der auch für den deutlichen Hochfeldshift der Ringatome des durch das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragment komplexierten Rings verantwortlich gemacht wird und der in der logischen Folge die Komplexierung eines elektronenreichen Liganden gegenüber jener eines elektronenarmen Liganden begünstigen sollte. Eine Reversibilität der Umlagerung sollte schließlich dadurch erreicht werden können, daß man die Ringe eines mehrkernigen aromatischen Systems komplementär zwischen einem elektronenreichen und einem elektronenarmen Zustand „schalten“ kann.

Es wird erwartet, daß, bedingt durch die BOC-Schutzgruppe, in den vorliegenden Komplexen der aminosubstituierte Ring gegenüber dem phenolischen Ring elektronenärmer ist, so daß in diesem Falle keine Wanderung zu beobachten sein sollte. Nach erfolgter Entschützung sollte durch den Elektronendruck des freien Amins der aminosubstituierten Ring der elektronenreichere Ring des aromatischen Systems werden, so daß eine Umlagerung des Komplexfragments erzielt werden kann. Eine nachfolgende Neuschützung des Aminosubstituenten sollte das System schließlich zu einer reversiblen Umlagerung befähigen (Schema 28).

Eine Sonde für die Position und die Umlagerung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragments stellt die NMR-Spektroskopie dar, da man den signifikanten Hochfeldshift der an der Komplexierung beteiligten Ringatome direkt mit dem jeweils komplexierten Ring korrelieren kann. Da die beobachtete intramolekulare, haptotrope Komplexumlagerung in den vorliegenden Systemen ausschließlich thermisch induziert werden soll, besteht zudem die Möglichkeit, dynamische NMR-Experimente bei erhöhter Temperatur durchzuführen und die Umlagerung somit direkt

zu verfolgen. Dies erlaubt auch die Bestimmung relativer Edukt- und Produktkonzentrationen, wodurch eine kinetische Analyse der einzelnen Umlagerungen ermöglicht wird.



Schema 28: Reversible Umlagerung mittels einer Schützungs-/Entschützungssequenz

1.3.1. Versuche zur Umlagerung der geschützten Verbindungen 6, 9 und 12

Notwendige Voraussetzung für ein Funktionieren des Schalters ist es, daß die BOC-geschützten Verbindungen infolge des Elektronenzugs der BOC-Schutzgruppe nicht zu einer thermischen Umlagerung befähigt sind. Dies impliziert, daß die Komplexierung des phenolischen Rings den thermodynamisch stabilen Zustand des Systems darstellt.

Um dies zu verifizieren, wurden Lösungen der Verbindungen **6**, **9** und **12** in geeigneten Lösungsmitteln im NMR über einen Zeitraum von 3-4h bei Temperaturen bis 100°C vermessen. Dabei konnte in keinem Fall eine Umlagerung des Komplexfragments beobachtet werden, die an einem Auftauchen der hochfeldverschobenen CH-Signale des aminosubstituierten aromatischen Rings in Bereichen um 4,5 bis 6,5 ppm gut erkennbar ist. In allen Fällen wurde ausschließlich die Zersetzung der Startkomplexe beobachtet.

1.3.2. Umlagerung der entschützten Verbindungen 7, 10, 13 und 15

Nach erfolgter Entschützung der BOC-geschützten Naphthalenkomplexe sollte infolge des nun wirkenden Donor-Effekts des Aminosubstituenten der aminosubstituierte Ring ausreichend elektronenreich sein, so daß eine Umlagerung auf diesen Ring begünstigt ist. Daß dies zutrifft, zeigt sich im Vorfeld schon im Verlauf der Entschützung, da bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung neben der entschützten Verbindung auch das bereits unter den Entschützungsbedingungen (CH_2Cl_2 , 0°C) umgelagerte Komplexisomer

isoliert werden konnte. Alle entschützten Verbindungen konnten dann auch erfolgreich in Umlagerungsexperimente eingesetzt werden.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß eine Reaktionskontrolle und kinetische Analyse der Umlagerungen im Gegensatz zu den sonstigen in der Literatur publizierten Beispielen, nicht über das IR-Spektrum möglich war. Im allgemeinen ist der Verlauf der Umlagerung infolge der unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse der komplexierten Ringe und dem damit einhergehenden Einfluß auf die νCO -Streckschwingung an einer bathochromen Bandenverschiebung zu erkennen. In den vorliegenden Fällen scheint die energetische Lage der beiden Komplexisomere aber zumeist äquivalent zu sein, was zu einer nahezu identischen Bandenlage im IR-Spektrum führt und sich auch durch die Ausbildung von Gleichgewichten im Zuge der Umlagerungsexperimente bemerkbar machte. Die einzige Ausnahme machte das Isomerenpaar **15/16**, deren Banden sich im IR um vier Wellenzahlen (**15**: 1953 cm^{-1} ; **16**: 1949 cm^{-1}) voneinander unterschieden, allerdings wurde auch hier die Ausbildung eines Gleichgewichts beobachtet. Da das Auflösungsvermögen des eingesetzten IR-Spektrometers die Auflösung der Banden in allen anderen Fällen nicht gestattete, wurden die Umlagerungen analytisch mittels der NMR-Spektroskopie und präparativ über das DC verfolgt.

1.3.2.1. Präparative Ergebnisse

In Vorversuchen zeigte sich, daß die Umlagerung der Verbindungen bereits bei Temperaturen um 30°C erfolgt. Ein Kompromiß zwischen einer ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit und der Zersetzung der Komplexe konnte bei Temperaturen von 55°C gefunden werden. Präparativ erfolgte die Umlagerung zumeist in CH_2Cl_2 als einem Lösungsmittel ohne besondere Donoreigenschaften, um einen streng intramolekularen Verlauf der Reaktion zu gewährleisten. Da allerdings bereits in früheren Arbeiten an diastereomerenreinen Komplexverbindungen gezeigt werden konnte, daß unter Verwendung des moderaten Donorsolvens Di-n-butylether die Umlagerung selbst bei erhöhten Temperaturen von 90°C ausschließlich intramolekular verläuft^{46a,87}, wurden auch Umlagerungen in TBME und Diethylether durchgeführt. In den Fällen, in denen die Siedetemperatur des verwendeten

⁸⁷ K.H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2535.

Lösungsmittels unterhalb der Reaktionstemperatur von 55°C lag, so wurde die Reaktion in abgeschlossenen Systemen durchgeführt.

Nach 3-4 h konnte unter diesen Bedingungen die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen den beteiligten Komplexisomeren beobachtet werden (vgl. Tab. 3).

Tab. 3: Gleichgewichtsverhältnisse innerhalb der haptotropen Umlagerungen

Komplexpaar	R ₁	R ₂ /R ₃	Verhältnis
7 / 8	Ac	Et	1 : 12
10 / 11	CH ₃	Et	1 : 4,5
13 / 14	CH ₃	Ph	1 : 3
15 / 16	TBS	Et	1 : 4

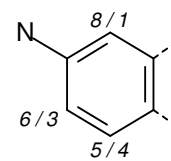
Innerhalb der letzten drei untersuchten Komplexpaare ergeben sich hierbei keine nennenswerten Unterschiede in der Gleichgewichtslage. Die sterischen wie elektronischen Effekte der Phenyl- und der Ethylsubstituenten auf das Umlagerungsverhalten scheinen annähernd identisch zu sein, wobei zu bemerken ist, daß die Phenylsubstituenten bedingt durch ihre orthogonale Stellung zur Naphthalenringebene keine Überlappung der π -Orbitale mehr zulassen, so daß sie nur einen sterischen Effekt auf das Cr(CO)₃-Fragment ausüben. Der sterische Anspruch des *tert.*-Butyldimethylsilyloxy-Substituenten in Komplex **15** ist zwar größer und sollte den Anteil an **16** infolge der Wechselwirkung mit dem Cr(CO)₃-Komplexfragment erhöhen, gleichzeitig steigt aber durch den Einfluß des elektropositiven Siliziumatoms auf den ringgebundenen Sauerstoff die relative Elektronendichte im phenolischen Ring an, so daß hier gegenläufige Effekte wirken. Man beobachtet daher auch in diesem Fall ein ähnliches Gleichgewichtsverhältnis wie in den vorgenannten Fällen.

Um das Gleichgewichtsverhältnis in Richtung auf das umgelagerte Komplexisomer zu beeinflussen, wurde mit Komplex **7** ein System entworfen, in dem der Donoreffekt des Aminosubstituenten, der den aminosubstituierten Ring besonders elektronenreich gestaltet, durch einen Akzeptorsubstituenten innerhalb des phenolischen Substituenten synergetisch verstärkt wird. Die Wahl fiel dabei auf die präparativ leicht einzuführende, stark elektronenziehende Acetyl-Schutzgruppe. Das Umlagerungsverhalten zeigt mit einem Verhältnis von 1:12 zugunsten des umgelagerten Isomers dann auch den Erfolg dieses Konzepts.

1.3.2.2. NMR-Spektroskopie

Bedingt durch die Komplexierung des aminosubstituierten Rings erscheinen die Ringprotonen an C-1, C-3 und C-4⁸⁸ innerhalb des ¹H-Spektrums deutlich hochfeldverschoben, was die eindeutige Zuordnung der Spektren zu den Strukturen **8**, **11**, **14** und **16** ermöglicht. Weiterhin kann eine Abnahme der Kopplungskonstanten verglichen mit denen innerhalb der nichtkomplexierten Ringe der entsprechenden Komplexisomere verzeichnet werden, was ebenfalls typisch für eine Tricarbonylchromkomplexierung ist^{54b}. Die Protonen erscheinen um 6,6 ppm für H-4, 5,7 ppm für H-1 (**8**: 5,15 ppm bedingt durch den Anisotropieeffekt der benachbarten acetylistischen Carbonylgruppe) und 5,0 ppm für H-3 und können über ihr Kopplungsmuster eindeutig zugeordnet werden (Tab. 4).

Komplex	5-H	6-H	8-H	Komplex	4-H	1-H	3-H
7	7,67 (9,3)	6,80 (9,3/1,4)	5,93 (1,4)	8	6,60 (7,2)	5,15 (2,2)	5,00 (7,2/2,2)
10	7,69 (9,1/0,2)	6,84 (9,1/2,3)	6,33 (2,3/0,2)	11	6,61 (7,1)	5,69 (1,7)	4,99 (7,2/1,7)
13	7,62 (9,3)	6,92 (9,3/2,3)	6,64 (2,3)	14	6,80 (7,3)	5,84 (2,3)	5,17 (7,3/2,3)
15	7,66 (9,2)	6,77 (9,2/2,0)	6,40 (2,0)	16	6,58 (7,3)	5,63 (2,1)	4,98 (7,3/2,1)

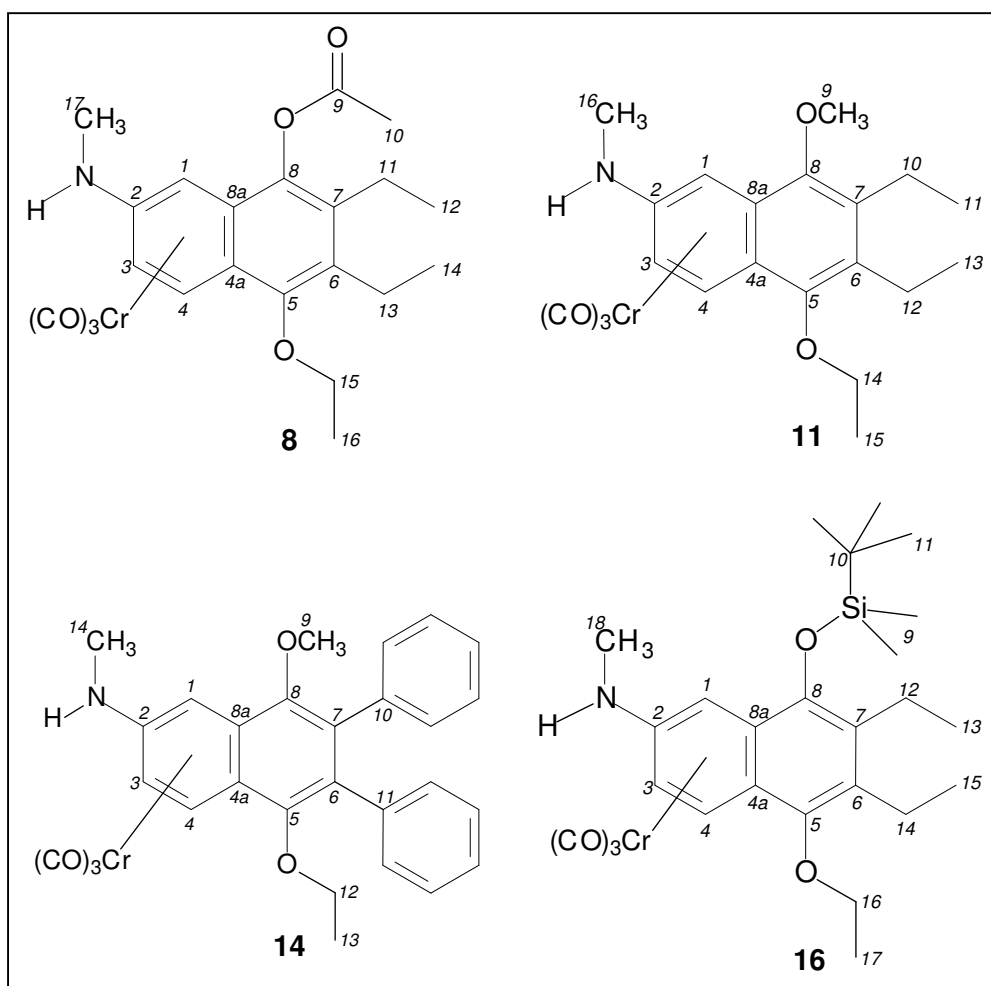


Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten (in Klammern) in Hz

Tab. 4: Zuordnung der aromatischen Ringprotonen in den Isomerenpaaren

Die phenylischen Protonen aus **14** finden sich als breites Multiplett im aromatischen Bereich zwischen 7,0 und 7,2 ppm. Um 4,3 ppm und 4,0 ppm erscheinen mit einer Dublett/Quartettaufspaltung die Signale der diastereotopen Methylenprotonen des Ethoxysubstituenten an C-5. Bedingt durch den bereits zu **12/13** diskutierten Effekt einer verstärkten Abschirmung der Substituenten an C-5 und C-8 durch die orthogonalständigen Phenylsubstituenten finden sich die entsprechenden Ethoxymethylenprotonen im Spektrum von **14** hochfeldverschoben bei 3,76 ppm und 3,49 ppm. Analog trifft dies auf die

⁸⁸ Nach IUPAC-Empfehlung kommt dem Cr(CO)₃-Komplexfragment eine höhere Priorität gegenüber dem restlichen Substitutionsmuster zu. Dadurch kehrt sich in den umgelagerten Komplexfragmenten die Numerierung des Naphthalengerüsts um.



Methoxyprotonen bei 3,46 ppm zu; das entsprechende Signal in **11** findet sich bei 3,98 ppm. Das Aminoproton erscheint in allen Fällen um 3,6 ppm und zeigt eine Quartett-Aufspaltung mit 5 Hz-Kopplung zum N-Methylsubstituenten um 2,9 ppm, der diese als Dublett erwidert. Im Falle der an C-6 und C-7 ethylsubstituierten Komplexe **8**, **11** und **16** finden sich zwischen 2,45 ppm und 2,9 ppm die vier Signale der diastereotopen Methylenprotonen mit einer Dublett/Quartett-Kopplung, die zumeist zu Multipletts überlagern. Das Singulett der acetylischen Methylgruppe aus **8** findet sich bei 2,49 ppm. Im aliphatischen Bereich des Spektrums erscheint in allen Fällen um 1,5 ppm das Triplett der Ethoxy-Methylgruppe (**14**: 1,0 ppm), gefolgt von den Triplets der beiden Ethyl-Methylgruppen um 1,2 ppm in den Spektren von **8**, **11** und **16**. Die TBS-Schutzgruppe aus **16** sendet ein starkes Singulett der *tert.*-Butylgruppe bei 1,12 ppm und zwei Singulets der diastereotopen siliziumgebundenen Methylgruppen bei 0,35 ppm und 0,27 ppm.

Im ^{13}C -NMR findet sich bei tiefstem Feld das Signal der isochronen Carbonylliganden des Chromfragments. Verbindung **8** zeigt bei 170,1 ppm das Signal der acetylischen Carbonylgruppe. Das Signal des ethoxysubstituierten C-5 bei findet sich um 148 ppm – eine Ausnahme macht **8**, hier bewirkt der paraständige Acetoxysubstituent an C-8 eine

Entschirmung zu 152,2 ppm. Das methoxysubstituierte C-8 in **11** und **14** findet sich um 150 ppm, wohingegen **16** bedingt durch die Silyl-Schutzgruppe einen Verschiebungswert von 143,9 ppm und **8**, bedingt durch die Acetylschutzgruppe, von 139,7 ppm aufweist. Die nachfolgenden drei Signale zwischen 131 ppm und 138 ppm sind dem infolge der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexierung hochfeldverschobenen, aminosubstituierten C-2 sowie C-6 und C-7 zuzuordnen. Im Falle von **14** überlagern hier die aromatischen Ringprotonen der Phenylsubstituenten. Mit zu den Komplexisomeren vergleichbaren Verschiebungswerten um 104 ppm und 95 ppm finden sich die verbrückenden Atome C-4a und C-8a. Als erste DEPT-aktive Signale schließen die infolge der Metallkomplexierung signifikant hochfeldverschobenen unsubstituierten Ringkohlenstoffe C-1, C-3 und C-4 mit Verschiebungswerten um 90 ppm, 79 ppm und 68 ppm an. Bei Werten um 71 ppm findet sich das nach DEPT sekundäre Methylensignal des Ethoxysubstituenten an C-5. In den an C-8 methoxysubstituierten Verbindungen **11** und **14** findet sich das Methoxysignal um 61 ppm und um 31 ppm erscheint in allen Fällen der N-Methylkohlenstoff, beide als ebenfalls DEPT-aktive primäre C-Atome. Im aliphatischen Bereich des Spektrums findet sich für Verbindung **16** bei 26,7 ppm das starke Signal der *tert.*-Butylmethylgruppen, es folgen für die an C-6 und C-7 ethylsubstituierten Komplexe um 20 ppm die beiden Methylensignale, die auch über das DEPT eindeutig als sekundäre C-Atome zugeordnet werden können. Verbindung **8** zeigt hier zusätzlich das Signal der acetylischen Methylgruppe bei 2,49 ppm, im Spektrum zu **16** folgt mit 19,5 ppm das nach dem DEPT eindeutig zu identifizierende quartäre Kohlenstoffatom der *tert.*-Butylgruppe. Zwischen 15 ppm und 17 ppm erscheinen die drei Methylsignale der Ethoxy- und der Ethylgruppe; **14** zeigt hier infolge der Phenylidisubstitution an C-6 und C-7 nur das Signal der Ethoxygruppe. Den Abschluß bilden im Spektrum zu **16** erneut die beiden silylgebundenen Methylgruppen um -2,0 ppm.

1.3.2.3. Massenspektrometrie

In den Massenspektren aller Verbindungen kann der Molekülionenpeak aufgelöst werden. Die hochaufgelöste Masse erlaubt in allen Fällen eine Zuordnung zur nach der Summenformel berechneten exakten Molekülmasse.

Die beobachteten Zerfälle können mit dem Substitutionsmuster der Verbindungen in Einklang gebracht werden. Der primäre Zerfallsweg ist in allen Fällen der sukzessive Verlust der Carbonylliganden des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments gefolgt von dessen Komplettverlust. Das Ion $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ stellt, mit Ausnahme von **8**, in allen Spektren den Basispeak dar. In **8** erfolgt

zusätzlich infolge einer Oniumreaktion die Abspaltung des Ketens aus der acetylischen Schutzgruppe, so daß der Basispeak hier durch das Ion bei $m/z = 273$ au gebildet wird.

1.3.2.4. Röntgenstrukturen der Verbindungen 11 und 14

1.3.2.4.1. Röntgenstrukturanalyse von 11

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer Lösung von **11** in CH_2Cl_2 bei -20°C konnten orangefarbene, monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/c$ (No.14) erhalten werden (Abb. 13).

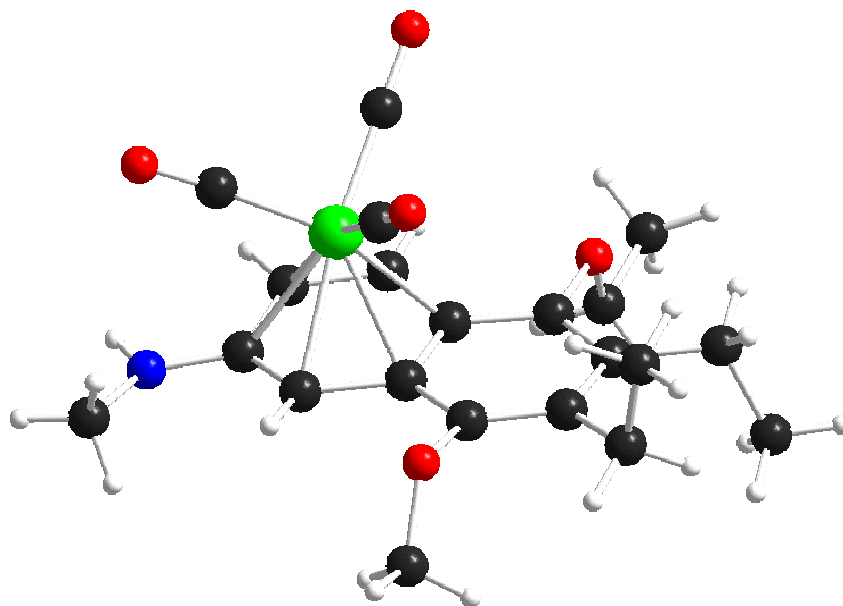


Abb. 13: Molekülstruktur des Tricarbonylchromkomplexes **11**

Der komplexierte aromatische Ring ist signifikant verzerrt. Das ipso-C2 wird deutlich vom Chromfragment weg aus der Ringebene herausgedreht, der C2-Cr-Abstand ist mit $2,375(1) \text{ \AA}$ der längste des komplexierten Rings. Der Bindungsabstand C2-N2 beträgt $1,353(2) \text{ \AA}$ und ist damit kürzer als im Komplexisomer **10**. Die Carbonylliganden stehen nahezu ideal ekliptisch über den Ringatomen C2, C4 und C8a, was auf eine partielle positive Ladung am Donor-N-Atom zurückzuführen ist, die eine Wechselwirkung mit dem chromkomplexierten Carbonylliganden bedingt. Diese Hinweise zeigen deutlich den auf das Chromatom wirkenden Donoreffekt des Aminosubstituenten auf, wie er auch schon von *Hunter et al* beschrieben wurde⁸⁹.

⁸⁹ a) A.D. Hunter, L. Shilliday, W.S. Furey, M.J. Zaworotko, *Organometallics* **1992**, *11*, 1550; b) A.D. Hunter, V. Mozol, S.D. Tsai, *Organometallics* **1992**, *11*, 2251.

Um die sterischen Wechselwirkungen zu minimieren, stehen auch in diesem Komplexisomer die Substituenten an C5 und C8 auf der dem Chromfragment abgewandten Seite des aromatischen Systems.

1.3.2.4.2. Röntgenstrukturanalyse von **14**

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels bei -20°C aus einer Lösung von **15** in CH_2Cl_2 konnten orangerote, triklin Kristalle der Raumgruppe P-1 (No.2) erhalten werden, die allerdings noch Lösungsmittel enthielten (Abb. 14).

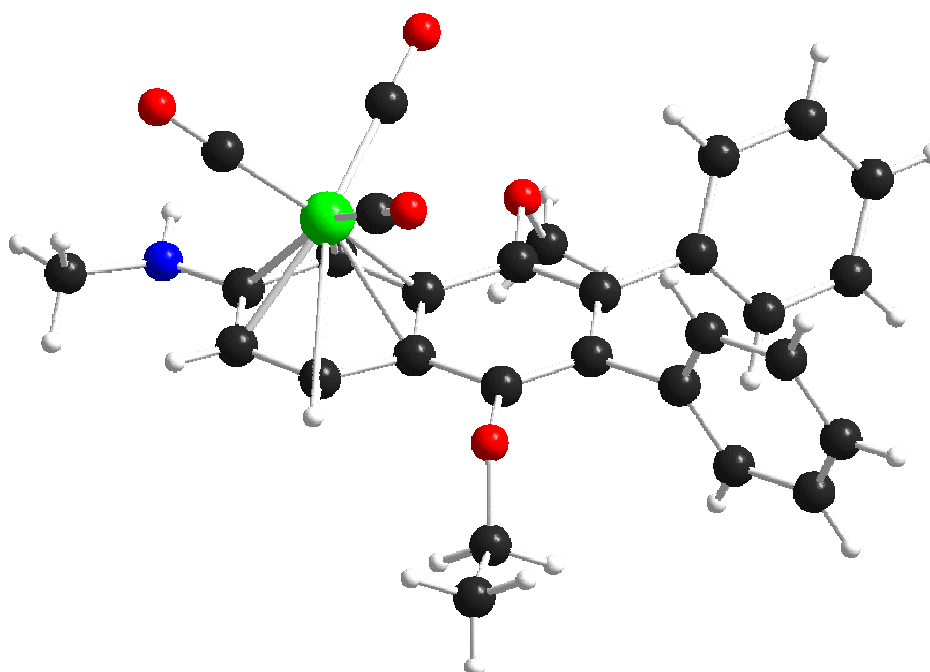


Abb. 14: Molekülstruktur des Tricarbonylchromkomplexes **14**

Auch in Verbindung **14** ist das ipso-C signifikant vom Chromfragment weg aus der aromatischen Ringebene herausgedreht. Der Bindungsabstand beträgt $2,333(1)\text{\AA}$. Das Chromfragment ist von der Ringverbindungsachse entfernt hin zur Ringperipherie verschoben, was auch an den, im Vergleich zu den durchschnittlich $2,23\text{\AA}$ langen Bindungen zu C1, C3 und C4, verlängerten Bindungslängen zu C8a mit $2,275(1)\text{\AA}$ und C4a mit $2,278(2)\text{\AA}$ deutlich wird. Die Phenylsubstituenten an C6 und C7 stehen nahezu orthogonal zur Ringebene des Naphthalengerüst, wobei Torsionswinkel von $66,53(1)^{\circ}$ für den Ring an C7 und $83,11(1)^{\circ}$ für den Ring an C6 gefunden werden. Der Tricarbonylchrom-Rotor steht im Gegensatz zu den Verhältnissen in **11** nahezu ideal gestaffelt zu den Ringatomen.

1.3.2.5. Kinetische Analysen

Die Umlagerung der entschützten Verbindungen kann mittels *in-situ*-NMR verfolgt werden. Durch Aufnahme von NMR-Spektren über einen Zeitraum von 3-4h bei erhöhter Temperatur werden Spektrenreihen erhalten, wie sie in Abb. 15 exemplarisch für die Umlagerung von **7** zu **8** dargestellt sind.

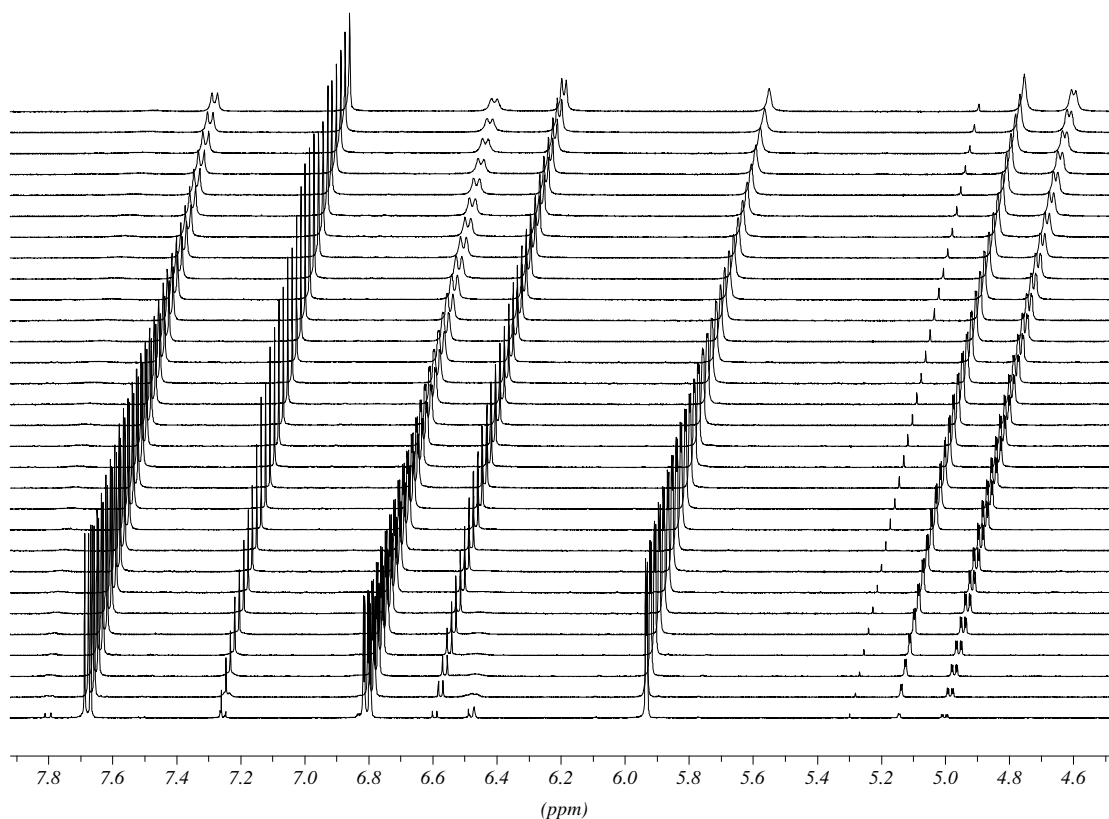


Abb. 15: Zeitaufgelöste NMR-Spektroskopie der Umlagerung von **7** zu **8** (35°C in CDCl₃)

Aus den relativen Konzentrationsänderungen der an der Umlagerung beteiligten Isomere ist die Bestimmung der Reaktionsordnung und der kinetischen und thermodynamischen Parameter der Reaktion möglich. Alle Umlagerungen folgen einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz 1. Ordnung und verlaufen somit intramolekular, wie es in Abb. 16 exemplarisch für **7** und **15** gezeigt ist⁹⁰.

Tab. 5 gibt einen Überblick über die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungen und die daraus nach der Eyring-Gleichung berechneten freien Aktivierungsenthalpien der untersuchten Komplexe. Ein Vergleich der ermittelten Werte mit den Literaturwerten für die am nichtphenolischen Ring unsubstituierten Vergleichssysteme⁶³ (101 – 111 kJ mol⁻¹) zeigt

⁹⁰ Die Umlagerungskurven aller beobachteten Umlagerungen finden sich im Anhang.

eine geringere freie Aktivierungsenthalpie für die aminosubstituierten Komplexe auf. Die Ausbildung des Übergangszustandes erfolgt in den vorliegenden Systemen somit leichter, was einerseits mit den bereits bei vergleichsweise geringen Temperaturen beobachteten Umlagerungen und andererseits mit der beobachteten Ausbildung von Gleichgewichten in allen Fällen korreliert.

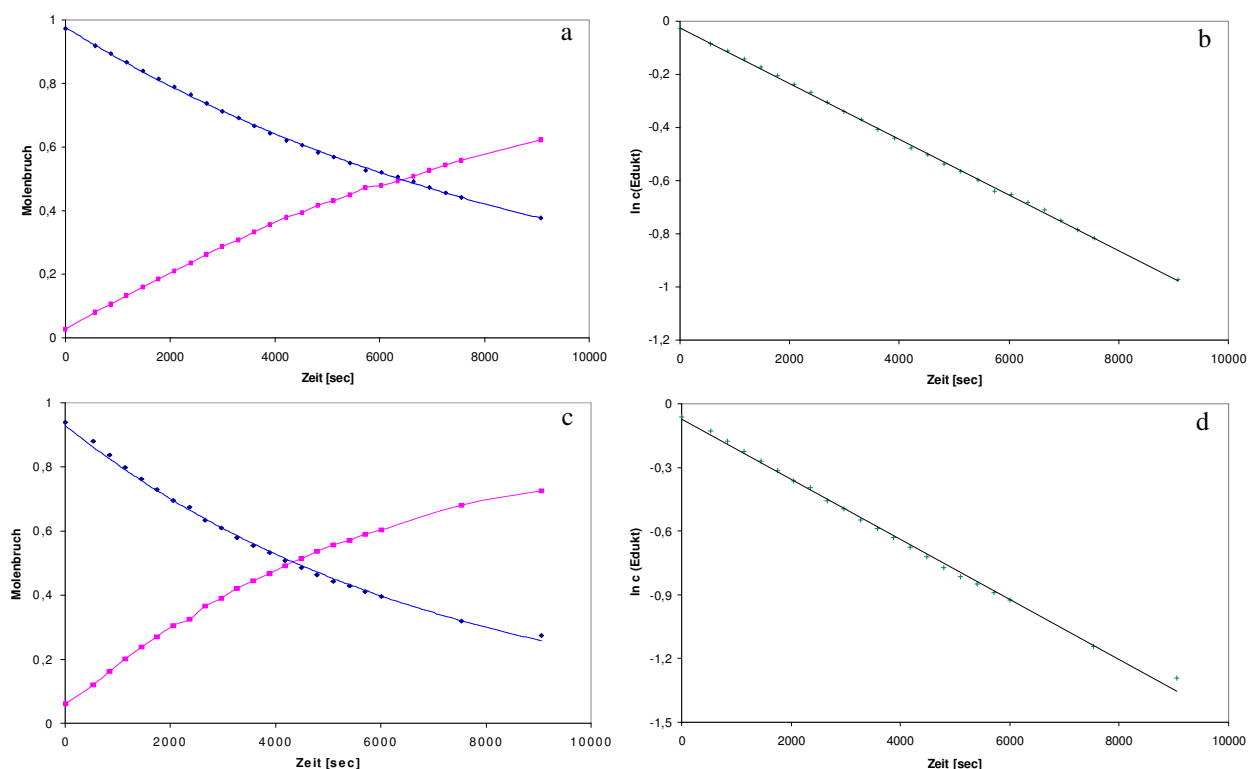


Abb. 16: a) Konzentrationsverläufe von **7** und **8** während der Umlagerung (CDCl₃, 35°C); b) $\ln c \rightarrow t$ -Diagramm von a (Reaktion 1. Ordnung); c) Konzentrationsverläufe von **15** und **16** während der Umlagerung (CDCl₃, 35°C); d) $\ln c \rightarrow t$ -Diagramm von c (Reaktion 1. Ordnung)

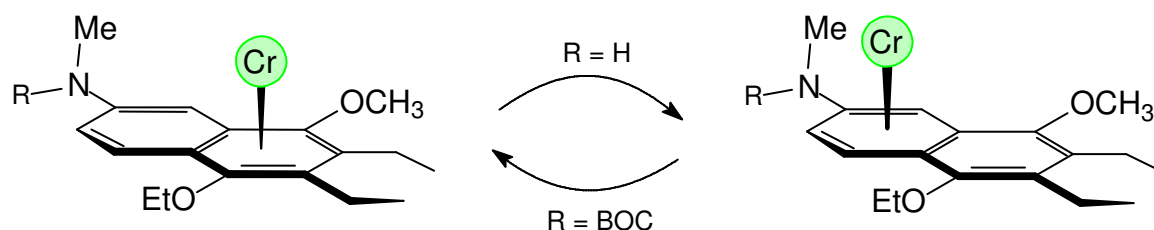
Umlagerung ^a	k [sec ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹]
7 / 8 ^a	$1,05 \cdot 10^{-4}$	99,0
10 / 11 ^b	$1,12 \cdot 10^{-4}$	102,1
13 / 14 ^b	$4,72 \cdot 10^{-4}$	98,3
15 / 16 ^a	$1,42 \cdot 10^{-4}$	98,2

^a35°C in CDCl₃; ^b45°C in CDCl₃

Tab. 5: Kinetische Parameter der Komplexumlagerungen nach der Eyring-Gleichung

1.4. Schützungsversuche der umgelagerten Komplexisomere

Da die BOC-geschützten Naphthylamin-Komplexe auch bei höheren Temperaturen nicht in ihre Komplexisomere umzulagern sind, hingegen nach der Entschützung der Aminofunktion aber bereits bei milden Temperaturen von 30°C beginnende Umlagerung zu verzeichnen ist, sollte das Chromfragment nach einer erneuten Schützung der Aminofunktion innerhalb der thermodynamisch stabilen Komplexe wieder auf den Ausgangsring zurückbewegt werden können (Schema 29).



Schema 29: Durch BOC-Schützung/-Entschützung initierter Schaltvorgang

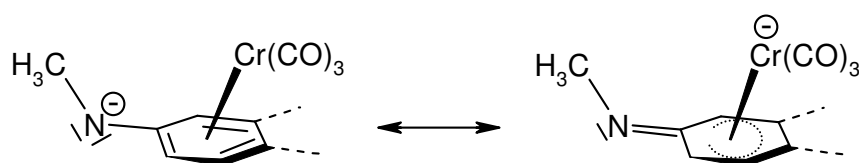
Bedingt durch die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexierung des aminosubstituierten Rings gestaltete sich die Neuschützung allerdings sehr schwierig. Die für die organischen Eduktamine angewandte Schützungsmethode mit BOC_2O in $t\text{BuOH}$ über Nacht war nicht anwendbar, da es sich bei den metallorganischen Komplexen um sehr elektronenarme Verbindungen handelt, für deren Schützung das Reagenz nicht reaktiv genug ist. Zudem stellte sich das Problem der Löslichkeit, da die zu schützenden Naphthylamine sämtlich in $t\text{BuOH}$ nicht löslich waren. Ein Wechsel auf alternative Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 oder TBME führte allerdings schon in den Vorstufensynthesen zu verringerten Ausbeuten; im Falle der eingesetzten chromkomplexierten Naphthylamine wurde keinerlei Umsatz zur geschützten Verbindung verzeichnet; es konnte ausschließlich Zersetzung infolge der Verweildauer bei Raumtemperatur beobachtet werden.

Eine Aktivierung des Amins durch Zusatz von katalytischen Mengen DMAP ⁷¹ führte ebenfalls nicht zum Erfolg. Auch Versuche zur Aktivierung des Schützungsreagenzes mittels Lewis-saurer Katalysatoren wie ZrCl_4 ⁹¹ oder $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁹² blieben erfolglos, obwohl nach der Literatur zumindest mit $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ die Schützung des vergleichbar elektronenarmen p -Nitroanilins mit BOC_2O erfolgreich gelungen ist, wenn auch nur in 50%

⁹¹ G.V.M. Sharma, J.J. Reddy, P.S. Lakshmi, P.R. Krishna, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6963.

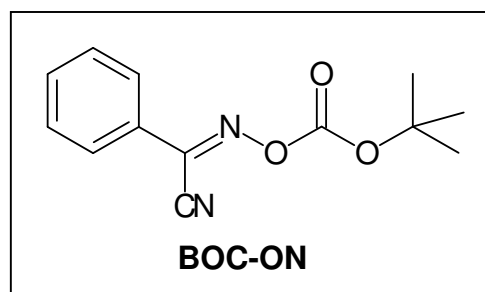
⁹² G. Bartoli, M. Bosco, M. Locatelli, E. Marcantoni, M. Massaccesi, P. Melchiorre, L. Sambri, *Synlett* **2004**, 10, 1794.

Ausbeute nach 14h Reaktionszeit. Nachfolgende Versuche, die Aminofunktion in einem ersten Schritt mit einem Äquivalent Base (tBuOK, NaH, nBuLi) vollständig zu deprotonieren und das so gebildete Aminoanion anschließend mit BOC₂O zu schützen, verliefen ebenso ergebnislos, obwohl dieses Verfahren zur *N*-Silylierung der nichtumgelagerten, kinetisch stabilen Isomere erfolgreich an chromkomplexierten Naphthylamin-Verbindungen angewendet werden konnte (vgl. C.1.5). Das relativ unreaktive Schützungsreagenz BOC₂O ist augenscheinlich nicht in der Lage, das nach Deprotonierung gebildete, hochgradig delokalisierte Anion anzugreifen, obwohl das Elektronenpaar zum Großteil am Stickstoff lokalisiert sein sollte, da das Chromfragment ansonsten die 18-Elektronenregel verletzt.



Schema 30: Delokalisierung der anionischen Ladung in das Chromfragment

Im folgenden wurde daher mit 2-*tert*.-Butyloxycarbonyloxyimino-2-phenylacetonitril (BOC-ON) ein alternatives Reagenz zur BOC-Schützung verwendet, welches nach der Literatur die BOC-Schutzgruppe in für metallorganische Reaktionen geeigneten Lösungsmitteln innerhalb kurzer Reaktionszeiten (1-4 h) mit NEt₃ als Hilfsbase bei Raumtemperatur auch in elektronenarme Verbindungen einzuführen vermag⁹³. Allerdings waren auch diese Versuche erfolglos.

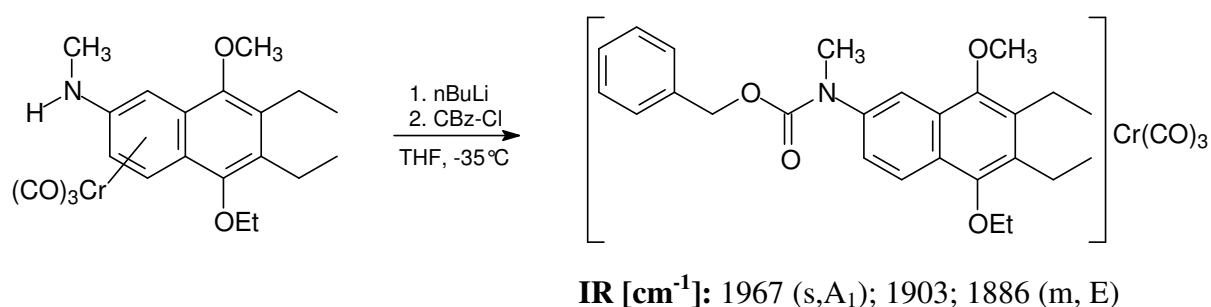


Weitere Schützungsversuche wurden mit Acetylbromid (AcBr) und Pivaloylchlorid durchgeführt, die ebenfalls zu einem amidisch geschützten Produkt führen sollten. Das sehr reaktive Acetylbromid führte aber selbst unter stark verdünnten Bedingungen nur zur Zersetzung der metallorganischen Verbindungen, wobei zumeist der *N*-acetylgeschützte organische Ligand über GCMS und Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Nachfolgende Umsetzungen unter den später zur *N*-Silylierung analog angewandten Reaktionsbedingungen mit dem milderen Pivaloylchlorid erlaubten ausgehend von Verbindung **11** die Isolierung eines gelb gefärbten Produktes, welches allerdings infolge der

⁹³ M. Itoh, D. Hagiwara, T. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **1977**, 50(3), 718.

starken Zersetzungstendenz jedwede analytische Untersuchung unmöglich machte. Massenspektrometrisch konnte wiederum nur der *N*-pivaloylgeschützte organische Ligand nachgewiesen werden.

Auch die Verwendung der in der Peptidchemie häufig alternativ zur BOC-Schutzgruppe eingesetzten Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe (CBz- oder Z-), die im Gegensatz zur BOC-Schutzgruppe ausgehend vom reaktiveren Säurechlorid eingeführt werden kann⁹⁴, führte nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Wohl konnte nach Deprotonierung des Amins **11** bei -35°C in THF und nachfolgender Zugabe von einem Äquivalent CBz-Cl eine metallorganische Verbindung in 18% Ausbeute isoliert werden, die im IR auch im Bereich der νCO -Schwingungen das Bandenmuster eines den BOC-geschützten Verbindungen vergleichbar elektronenarmen Tricarbonylchromarenkomplexes zeigte (Schema 31).



Schema 31: CBz-Schüttung von Verbindung **11**

Eine weitergehende Analytik war aber auch in diesem Fall nicht möglich, da die Verbindung sich weder säulenchromatographisch noch über die HPLC sauber aufreinigen ließ; es erfolgte schnelle Zersetzung zum *N*-CBz-geschützten organischen Liganden, was die notwendige Charakterisierung über das NMR unmöglich machte. Die exakte Position des Chromfragments innerhalb des aromatischen Liganden konnte daher nicht aufgeklärt werden. Abschließende Schüttungsversuche mit der Fluorenylmethyloxycarbonyl-Schutzgruppe (Fmoc-) führten ebenfalls nicht zu den gewünschten Produkten, es konnte ausschließlich das Edukt reisoliert werden, so daß keine weiteren Arbeiten hierzu durchgeführt wurden. Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen zur Neuschüttung der umgelagerten Komplexisomere gibt Tab. 6.

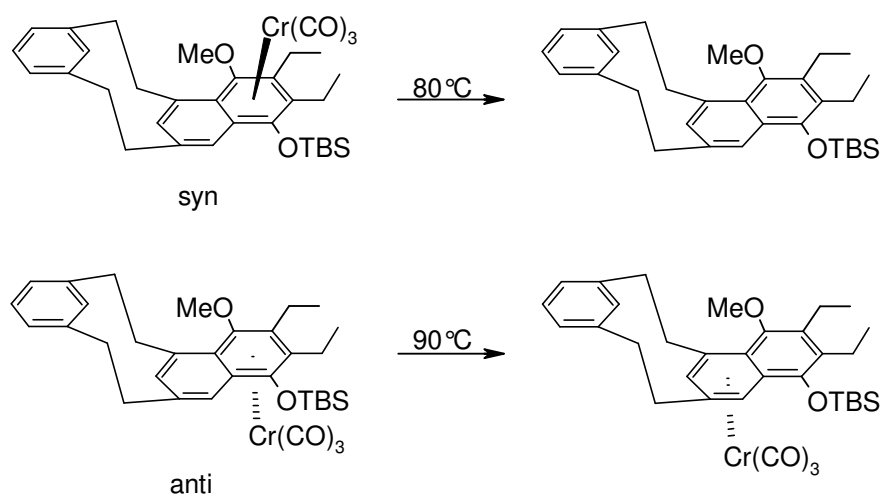
⁹⁴ Das analoge *tert*.-Butylchloroformat ist instabil, daher wird die BOC-Schutzgruppe ausgehend vom reaktionsträgeren Anhydrid eingeführt.

<i>Reagenzien</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Zeit / Temp.</i>	<i>Resultat</i>
BOC ₂ O	tBuOH	16h / RT	unlöslich
BOC ₂ O	tBuOH/CH ₂ Cl ₂ 1:1	8h / RT	Edukt reisoliert
BOC ₂ O	CH ₂ Cl ₂	2h / 40°C	Zersetzung
katalytisch			
BOC ₂ O / DMAP ⁷¹	TBME	16h / RT	Edukt reisoliert
BOC ₂ O / ZrCl ₄ ⁹¹	DMF	16h / RT	keine Schützung
BOC ₂ O / Zn(ClO ₄) ₂ ⁹²	MeCN	16h / RT	keine Schützung
BOC ₂ O / Zn(ClO ₄) ₂ ⁹²	CH ₂ Cl ₂	3h / 35°C	Zersetzung
BOC ₂ O / ZrCl ₄	neat	60 min / RT	keine Schützung
AcBr / DMAP	CH ₂ Cl ₂	30 min / 0°C	Zersetzung
Fmoc-Cl / DMAP	CH ₂ Cl ₂	5h / RT	Edukt reisoliert
Fmoc-Cl / DMAP	THF	5h, RT	keine Schützung
stöchiometrisch			
BOC-ON / NEt ₃	Et ₂ O	2-3h / RT	keine Schützung
BOC-ON / NEt ₃	CH ₂ Cl ₂	2h / 40°C	Zersetzung
tBuOK / BOC ₂ O	tBuOH / CH ₂ Cl ₂ 1:1	16h / RT	keine Schützung
NaH / BOC ₂ O ⁷⁸	DMF	30 min / -30°C	Zersetzung
NaH / AcBr	CH ₂ Cl ₂	30 min / -30°C	Zersetzung
nBuLi / BOC ₂ O	CH ₂ Cl ₂	30 min / -30°C	Zersetzung
nBuLi / AcBr	THF	-30°C -> RT	Zersetzung
nBuLi / Pivaloylchlorid	THF	-30°C -> RT	instabiles Produkt
nBuLi / CBz-Cl	THF	-30°C -> RT	instabiles Produkt
nBuLi / Fmoc-Cl / AgOTf	THF	-30°C -> RT	Edukt reisoliert
nBuLi / Fmoc-Cl	THF	-30°C -> RT	Zersetzung

Tab. 6. Übersicht über die durchgeführten Neuschützungsversuche

1.5. N-Silylierung der Naphthylamin-Komplexe

Es konnte gezeigt werden, daß tricarbonylchromkomplexierte *N*-BOC-geschützte Naphthylamine bei Erwärmen nicht zu einer Umlagerung des Tricarbonylchromfragments auf den aminosubstituierten Ring befähigt sind, nach einer Entschützung diese Umlagerung aber bereits bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden kann. Dieser Effekt kann auf die postulierte veränderte elektronische Struktur des aminosubstituierten Rings, bedingt durch die eingeschränkte Konjugationsfähigkeit des geschützten Amins mit dem Naphthalen-Elektronensystem, zurückzuführen sein, es ist allerdings ebenfalls möglich, daß es sich bei diesem Verhalten um einen sterischen Effekt der sperrigen BOC-Schutzgruppe und nicht um einen elektronischen Effekt handelt. Diese Annahme korrespondiert auch mit den in C.1.4 beobachteten Schwierigkeiten, den Aminosubstituenten eines $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten aromatischen Rings neu zu schützen. In der Literatur sind entsprechend sterische Einflüsse bekannt, so konnten Dötz und Longen am Beispiel eines Tricarbonylchrom-substituierten *meta*-Naphthalenophans zeigen, daß für den Fall einer *syn*-Stellung des Chromtripods mit dem verbrückten Benzolring keine Wanderung des Metallfragments beobachtet werden kann, wohingegen das *anti*-Isomer bei 90°C zur Umlagerung befähigt ist⁹⁵ (Schema 32).



Schema 32: Umlagerungsverhalten von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten *syn*- und *anti*-Naphthalenophanen

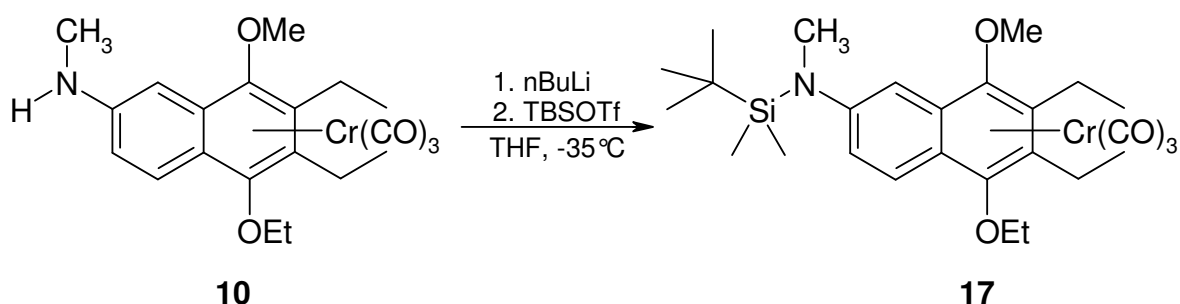
Um einen sterischen Effekt auf die Wanderung in den untersuchten Systemen auszuschließen, wurde mit der an Stickstoff *tert*-Butyldimethylsilyl-substituierten Verbindung **17** ein zur BOC-geschützten Verbindung **10** vergleichbar sterisch anspruchsvolles System synthetisiert,

⁹⁵ A. Longen, M. Nieger, K. Airola, K.H. Dötz, *Organometallics* **1998**, 17, 1538.

in dem aber das freie Elektronenpaar des Amins voll dem Ringsystem zur Verfügung steht und das Stickstoffatom zudem von einem +I-Effekt der Silylsubstituenten profitiert, wodurch ein sehr elektronenreiches aber sterisch belastetes System entsteht.

1.5.1. Synthese von Verbindung 17

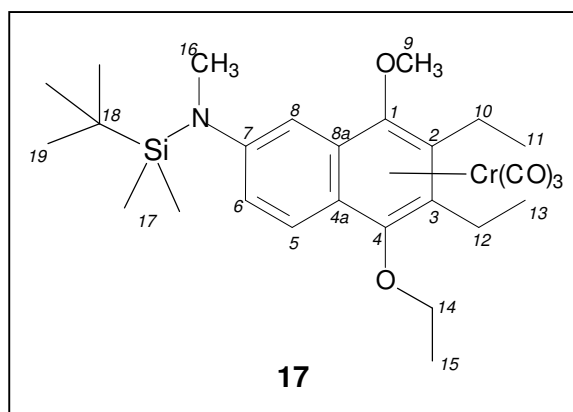
Die Synthese erfolgt ausgehend von **10** durch Deprotonierung des Amins mit $n\text{BuLi}$ bei -35°C in THF und nachfolgender Silylierung durch TBSOTf ⁹⁶ (Schema 33). Man erhält **17** als roten Feststoff in 32% Ausbeute.



Schema 33: Synthese der N-silylierten Verbindung **17**

1.5.1.1. NMR-Spektroskopie von 17

Im ^1H -NMR finden sich die aromatischen Ringprotonen bei 7,68 ppm (H-5), 7,20 ppm (H-6) und 6,78 ppm (H-8) und sind somit Indikator für das Vorliegen der nicht-umgelagerten Verbindung **17**. Ein Vergleich mit **9** weist für die Protonensignale eine geringere Tieffeldverschiebungen aus, der Ring ist somit wie erwartet elektronenreicher



als in der BOC-geschützten Vergleichsverbindung. Das verbleibende Spektrum entspricht dem ^1H -NMR von **10**: bei 4,07 ppm findet sich das Quartett der Methylenprotonen an C-14 neben dem Singulett der Methoxygruppe bei 4,02 ppm. Bei 3,02 ppm zeigt der Aminomethylsubstituent Resonanz, zwischen 2,87 ppm und 2,50 ppm erscheinen die Dublett/Quartett-Signale der vier diastereotopen Protonen an C-10 und C-12 und im aliphatischen Bereich findet sich das Triplett der Methylprotonen an C-15 neben den beiden

⁹⁶ nach: S. Miyano, M. Nawa, A. Mori, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jp.* **1984**, 57, 2171.

Triplets der Protonen an C-11 und C-13 bei 1,30 ppm und 1,31 ppm. Die Silylschutzgruppe zeigt ein starkes Singulett der neun *tert.*-Butylprotonen bei 1,00 ppm neben den beiden Singulets der silylgebundenen Methylgruppen bei 0,37 ppm und 0,36 ppm.

Das ^{13}C -NMR zeigt bei 235,1 ppm das Signal der Metall-Carbonylliganden. Bei 153,3 ppm erscheint das aminosubstituierte Ringkohlenstoffatom mit einer zur entschützten Verbindung **10** vergleichbaren Verschiebung. Es folgen die phenolischen C-1 und C-4 bei 136,1 ppm und 131,5 ppm. Über das DEPT können die unsubstituierten Ring-C bei 127,0 ppm, 124,6 ppm (C-5 und C-6) und 102,5 ppm (C-8) eindeutig identifiziert werden. Die verbleibenden Atome des Naphthalengerüsts und seiner Substituenten sind im Vergleich mit den vorab erläuterten Spektren problemlos zuzuordnen. Die Signale des Silylsubstituenten finden sich bei 27,7 ppm (C-19), 21,3 ppm (C-18) und die silylgebundenen C-17 deutlich hochfeldverschoben bei -1,8 ppm und -1,9 ppm.

1.5.1.2. Massenspektrometrie von 17

Der Molekülionenpeak bei $m/z = 537$ au kann aufgelöst werden und die im Massenspektrum beobachteten Zerfälle resultieren aus dem Substitutionsmuster von **17**. Die labilen CO-Liganden werden sukzessive abgespalten und führen zum Basispeak bei $m/z = 453$ au. Der vollständige Verlust des Chromfragments bedingt den Peak bei $m/z = 401$ au und dem nachfolgenden Verlust einer *tert.*-Butylgruppe aus der Silyleinheit läßt sich der Peak bei $m/z = 344$ au zuordnen. Die hochaufgelöste Masse erlaubt die Zuordnung der Verbindung zur berechneten Summenformel.

1.5.1.3. Röntgenstrukturanalyse von 17

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer Lösung von **17** in Diethylether können bei -20°C orangerote, triklone Kristalle der Raumgruppe P-1 (No.2) erhalten werden (Abb. 17).

Das Tricarbonylchromfragment sitzt nahezu ideal zentriert oberhalb der komplexierten Ringebene. Die CO-Liganden sind ekliptisch zu den Ringatomen C2, C4 und C8a angeordnet, die Substituenten an C1 und C3 stehen auf das Chromatom zugerichtet. Der komplexierte aromatische Ring ist signifikant verzerrt; durch die sterische Wechselwirkung der

Substituenten an C1 und C3 mit dem Chromfragment sind die Ringatome deutlich aus der Ebene nach unten gebogen.

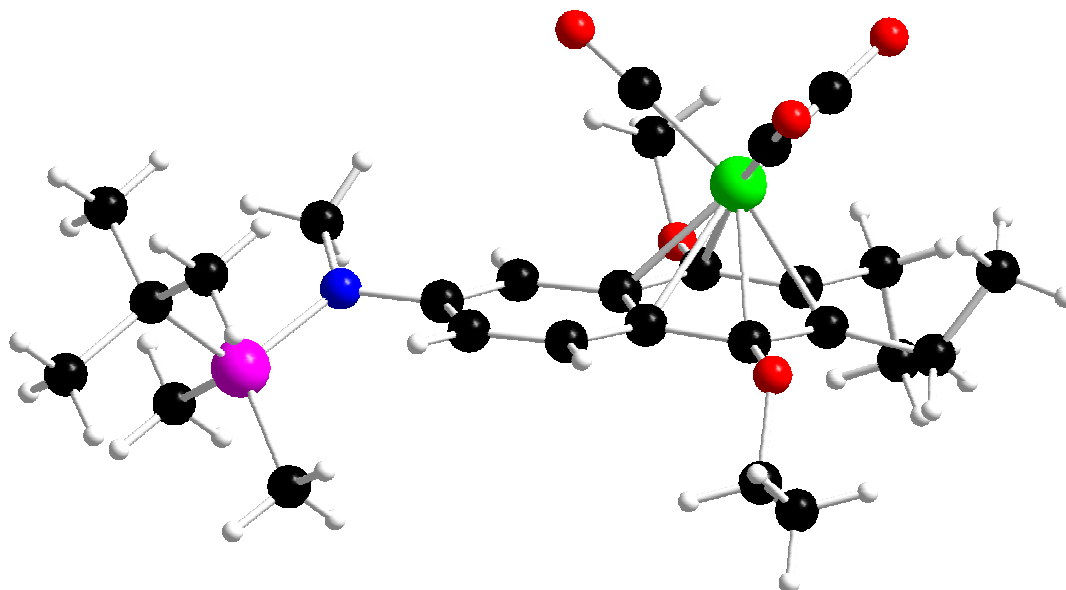


Abb. 17: Molekülstruktur des *N*-silylsubstituierten Tricarbonylchromkomplexes **17**

Die Abstände C1-Cr und C3-Cr sind entsprechend verlängert (C1-Cr 2,254(2) Å; C3-Cr 2,254(2) Å; vgl.: C2-Cr 2,225(2) Å). Das Stickstoffatom ist signifikant pyramidalisiert; die Silylgruppe nimmt einen Torsionswinkel von 43,38(1)° zur Ringebene ein und richtet sich *anti* zum Chromkomplexfragment aus, wohingegen die *N*-ständige Methylgruppe um 19,26(1)° aus der Ringebene herausgedreht wird. Der N7-C7-Abstand beträgt 1,395(1) Å und ist damit etwas länger als in den entschützten Verbindungen **10** und **15**, was auf eine partielle Delokalisation des freien Elektronenpaares auf das Siliziumatom und eine damit einhergehende Erhöhung der Bindungsordnung schließen läßt.

1.5.2. Umlagerungsverhalten von **17**

Erhitzt man Lösungen von **17** in geeigneten Lösungsmitteln, so kann analog zu den vorab untersuchten Komplexen bereits bei niedrigen Temperaturen um 35°C eine Umlagerung zum Komplexisomer **18** beobachtet werden (Abb. 18). Der sterische Anspruch der *tert.*-Butyldimethylsilylgruppe ist folglich nicht ausreichend, um die Umlagerung des Chromfragments zu unterbinden, was auch über die Röntgenstruktur bewiesen wird.

Eine kinetische Analyse der Umlagerung bei 45°C in CDCl₃ ermöglicht die Bestimmung der kinetischen Daten des Systems zu $k = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger = 101,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

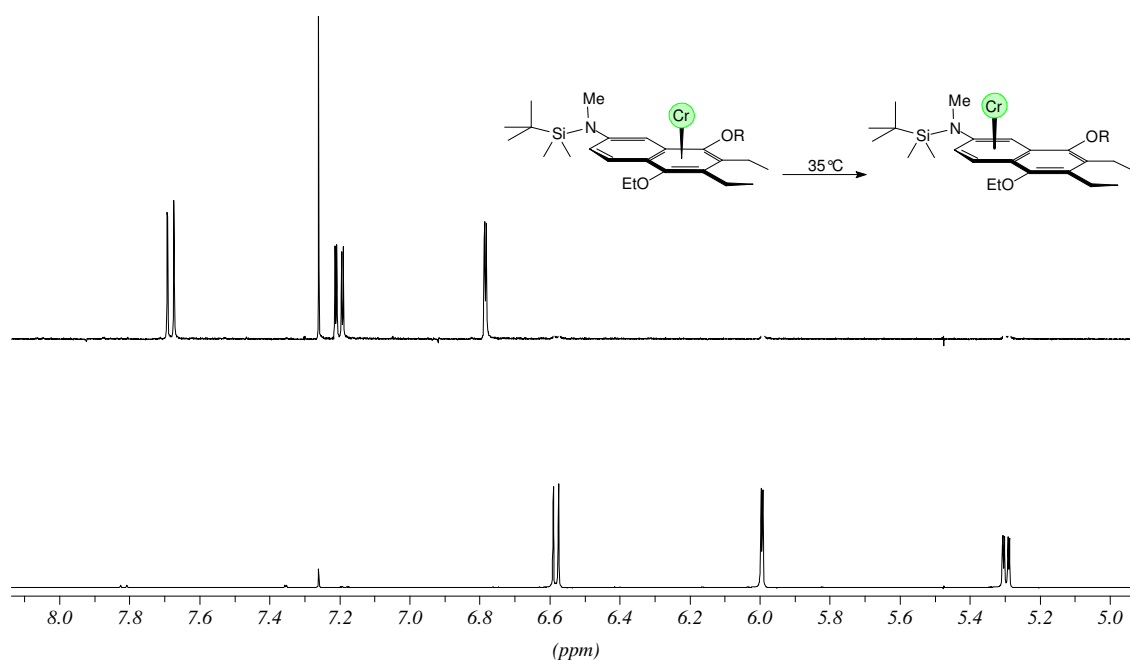


Abb. 18: Umlagerung von **17** zu **18** in CDCl_3 bei 45°C

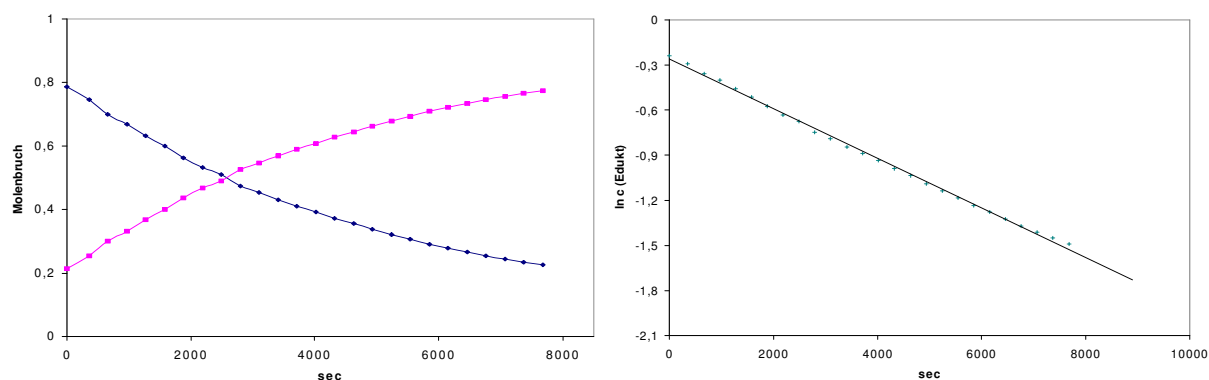
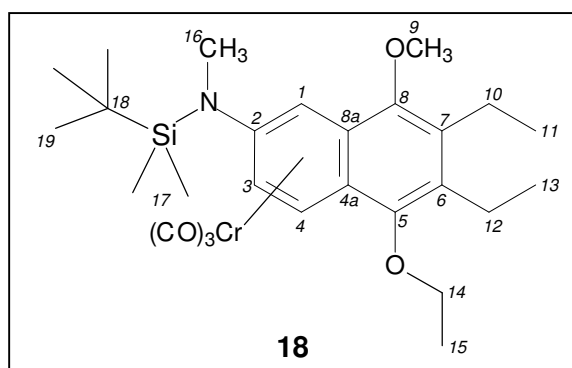


Abb. 19: Kinetische Kurven der Umlagerung von **17** zu **18** (CDCl_3 , 45°C)

1.5.2.1. NMR-Spektroskopie von **18**

Die aromatischen Protonen an C-1, C-3 und C-4 zeigen sich mit Resonanzsignalen bei 6,51 ppm, 5,99 ppm und 5,29 ppm typisch hochfeldverschoben und identifizieren die Verbindung als den umgelagerten Komplex **18**. Bei 4,28 ppm und 4,04 ppm erscheinen die beiden Dublett/Quartett-Signale der diastereotopen Ethoxymethylenprotonen an C-14, bei 4,01 ppm findet sich das Singulett des Methoxysubstituenten, gefolgt vom Singulett der Aminomethylgruppe bei 2,99 ppm. Die



Die aromatischen Protonen an C-1, C-3 und C-4 zeigen sich mit Resonanzsignalen bei 6,51 ppm, 5,99 ppm und 5,29 ppm typisch hochfeldverschoben und identifizieren die Verbindung als den umgelagerten Komplex **18**. Bei 4,28 ppm und 4,04 ppm erscheinen die beiden Dublett/Quartett-Signale der diastereotopen Ethoxymethylenprotonen an C-14, bei 4,01 ppm findet sich das Singulett des Methoxysubstituenten, gefolgt vom Singulett der Aminomethylgruppe bei 2,99 ppm. Die

diastereotopen Methylen-signale der Protonen an C-10 und C-12 überlagern zu einem Multiplett zwischen 2,79 ppm und 2,63 ppm. Bei 1,57 ppm erscheint das Triplet der Methylprotonen an C-15, nachfolgend finden sich die Triplets der Ethylsubstituenten bei 1,19 ppm und 1,18 ppm und die TBS-Gruppe identifiziert sich über das *tert.*-Butylsingulett bei 1,07 ppm und die beiden Methylsingulets bei 0,34 ppm und 0,33 ppm.

Das ^{13}C -NMR zeigt als Signal bei tiefstem Feld wiederum das Carbonylsignal des Metallfragments. Im aromatischen Bereich finden sich die phenolischen C-5 und C-8 bei 149,9 ppm und 148,7 ppm gefolgt von den drei verbleibenden substituierten C-2, C-6 und C-7 bei 136,9 ppm, 135,2 ppm und 133,1 ppm. Die Brückenatome zeigen bei 104,1 ppm und 98,8 ppm Resonanz. Nachfolgend finden sich vier intensive Signale, die über das DEPT als die hochfeldverschobenen aromatischen C-4 (89,4 ppm), C-3 (83,6 ppm) und C-1 (73,4 ppm), sowie als sekundäres Methylen-C-14 (70,9 ppm) identifiziert werden können. Das Methoxysignal bei 62,0 ppm und das N-Methylsignal bei 36,9 ppm liegt im erwarteten Bereich. Im aliphatischen Bereich des Spektrums findet sich das intensive Signal der drei C-19 der *tert.*-Butylgruppe bei 27,5 ppm gefolgt vom quartären C-18-Signal bei 21,0 ppm. Abschließend zeigen die sekundären C-10 und C-12 bei 20,9 ppm und 20,7 ppm, die drei Ethoxy- und Ethylmethylgruppen zwischen 16,8 ppm und 15,9 ppm und die beiden silylgebundenen C-17 bei -2,5 ppm Resonanz.

1.5.2.2. Massenspektrometrie von 18

Das Massenspektrum entspricht weitestgehend dem Spektrum zu **17**. Der Molekülionenpeak bei $m/z = 537$ au kann aufgelöst werden. Es folgt der sukzessive Verlust der CO-Liganden, was zum Basispeak bei $m/z = 453$ au führt. Die Peaks bei $m/z = 401$ au und $m/z = 344$ au finden sich ebenfalls bei **17** und entsprechen dem Kompletverlust des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments sowie der nachfolgenden Abspaltung der *tert.*-Butylgruppe aus dem TBS-Fragment. Die hochaufgelöste Masse entspricht der berechneten Molekülmasse.

1.5.3. Berechnung der Molekülgeometrien

In Hinblick auf die tatsächlich im Molekül vorliegende sterische Situation ergab ein Vergleich der Röntgenstruktur von **9** mit einem berechneten Molekülmodell⁹⁷ eine nahezu 100%ige Übereinstimmung der Struktur des organischen Liganden insbesondere bezüglich der Konformation der BOC-Schutzgruppe. Daraufhin wurden auch für **17** entsprechende

⁹⁷ Die Berechnungen wurden auf semi-empirischem Niveau (PM3) durchgeführt.

Berechnungen durchgeführt, wobei sich zeigte, daß die sterische Belastung der BOC-Schutzgruppe auf den aminosubstituierten Ring weitaus größer einzuschätzen ist als im Falle des TBS-substituierten Amins. Da im Falle einer BOC-Schätzung das freie Elektronenpaar des Amins nicht mehr in das mesomere Bindungssystem des Naphthalens eingebunden werden kann, stellt sich die NR_2 -Ebene nahezu orthogonal zur Naphthalenebene auf (Tab. 7), wodurch die *tert.*-Butylgruppe oberhalb der Ringebene lokalisiert (Schema 34-I) und die Wechselwirkung mit den verbleibenden Substituenten des Naphthalensystems minimiert werden kann.

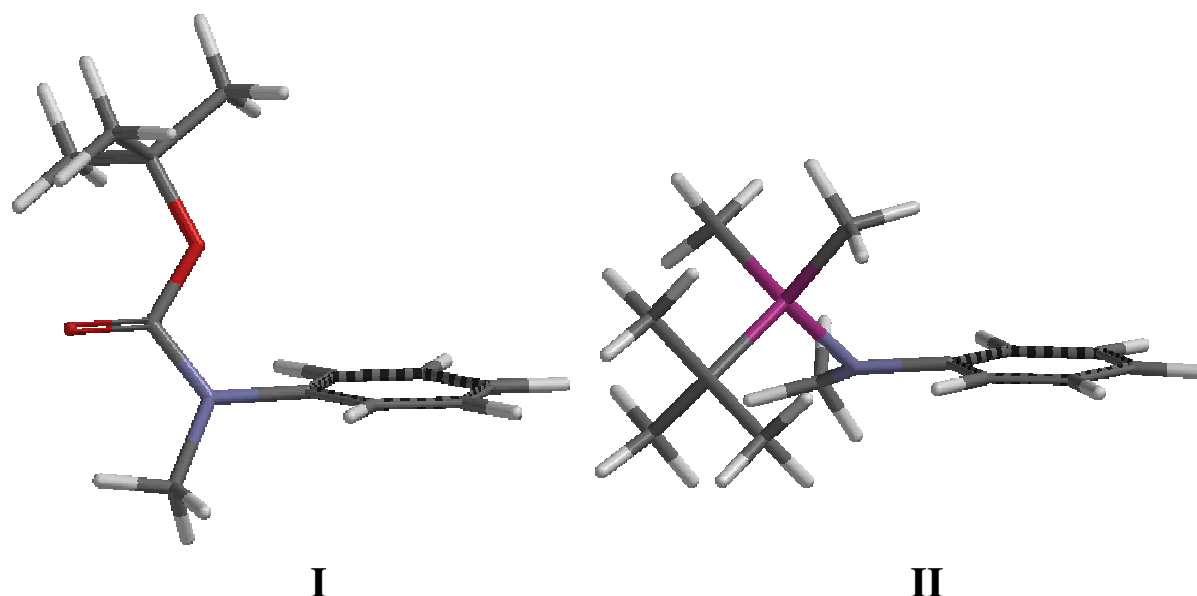
Im Falle der TBS-Substitution wird hingegen ein Ausgleich zwischen sterischen Aspekten und der weiterhin möglichen Konjugation mit dem Ringelektronensystem gesucht. Die *tert.*-Butylgruppe wird vom Ring abgewandt, wodurch der Raum oberhalb der Ringebene sterisch nahezu unbelastet ist und die Umlagerung des Chromfragments nicht behindert sein sollte (Schema 34-II). Dieses berechnete Ergebnis konnte

dann auch durch die Röntgenstruktur von **17** belegt werden (Abb. 17). Der sterische Einfluß auf die Umlagerung des Chromfragments ist somit in diesem System der BOC-geschützten Verbindung nicht vergleichbar.

Verbindung	Torsionswinkel
9	62,3°
12	69,6°
17	19,3°

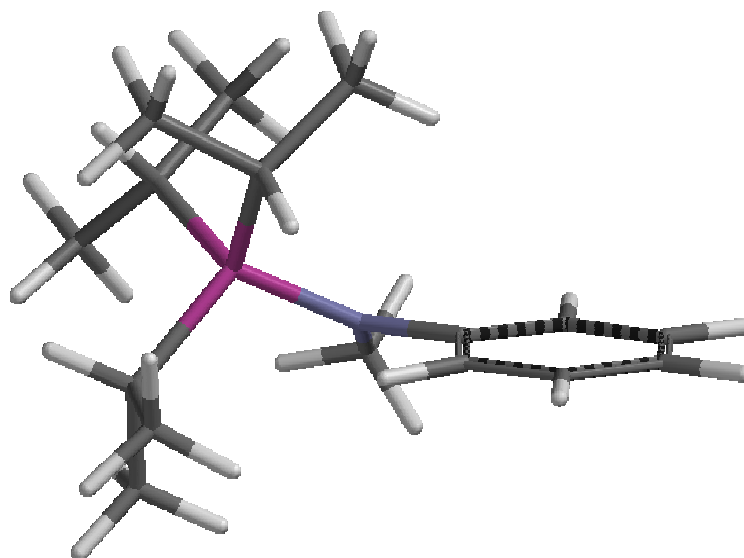
(alle Werte aus Röntgenstrukturen)

Tab. 7: Torsionswinkel der BOC-geschützten Amine **9** und **12** im Vergleich zu **17**



Schema 34: Vergleich der berechneten Molekülmodelle eines BOC-geschützten Anilins (**I**) und eines TBS-substituierten Anilins (**II**) (semi-empirisch, PM3). Die Molekülgeometrien entsprechen den Röntgenstrukturen.

Um dennoch sterische Gründe für das gefundene Umlagerungsverhalten auszuschließen, wurden die Molekülgeometrien weiterer N-silylsubstituierter Komplexe berechnet. Hierbei zeigte sich die Triisopropylsilyl-Gruppe (TIPS) als der BOC-Gruppe sterisch vergleichbar anspruchsvoll, was auch durch nachfolgende Berechnungen auf DFT-Niveau (BLYP/6-31G*) erhärtet werden konnte (Schema 35). Im folgenden wurden daher die entsprechend N-TIPS-substituierten Verbindungen synthetisiert.



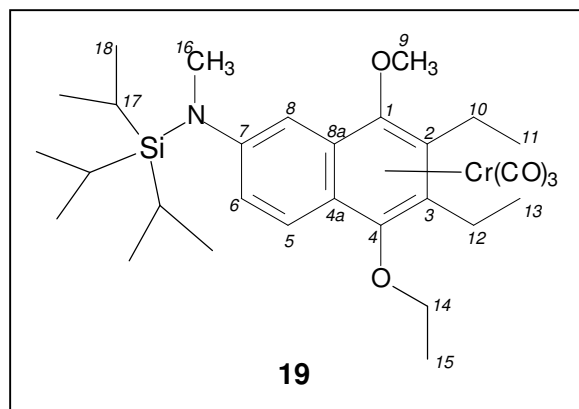
Schema 35: Berechnete Molekülgeometrie für das N-Triisopropylsilylgeschützte Anilinderivat (DFT: BLYP/6-31G*).

1.5.4. Synthese von Verbindung 19

Die Synthese von **19** erfolgte analog jener zu **17** durch Deprotonierung von **10** mit nBuLi bei -35°C in THF und nachfolgender Silylierung mittels TIPS-Triflat. Man erhält **19** als roten Feststoff in 90% Ausbeute.

1.5.4.1. NMR-Spektroskopie von 19

Analog zu **17** konnte auch in diesem Fall das nichtumgelagerte Komplexisomer **19** als Produkt isoliert werden, wie es an den Verschiebungen der aromatischen Protonen bei 7,61 ppm (H-6), 7,15 ppm (H-5) und 6,82 ppm (H-8) eindeutig zu erkennen ist. Bei 4,02 ppm findet sich ein Multiplett, welches aus der Überlagerung der beiden Dublett/Quartett-Signale der diastereotopen Protonen an C-14 hervorgeht. Das Methoxysingulett zeigt Resonanz bei



3,93 ppm und das N-Methylsingulett bei 3,02 ppm. Die ebenfalls diastereotopen Methylenprotonen der Ethylgruppen an C-2 und C-3 zeigen ihre Signale zwischen 2,81 ppm und 2,46 ppm, gefolgt von einem Triplet der Protonen an C-15 bei 1,48 ppm und den beiden Triplets der Methylgruppen C-11 und C-13 bei 1,24 ppm und 1,23 ppm. Die

erfolgreiche Silylierung ist an den drei Isopropylsubstituenten der Silylgruppe erkennbar, die ein starkes Pseudotriplett-Signal der achtzehn Methylprotonen bei 1,04 ppm neben dem Septett der drei Methinprotonen bei 1,38 ppm zeigen.

Im ^{13}C -NMR findet sich das Signal der drei Carbonylliganden bei 234,9 ppm. Bei 153,8 ppm erscheint das aminosubstituierte C-7 mit nahezu identischer Verschiebung wie in **17**. Die phenolischen C-1 und C-4 bei 135,5 ppm und 131,9 ppm lassen sich ebenso wie die verbleibenden substituierten Ring-C im Vergleich mit den vorab behandelten Spektren eindeutig zuordnen. Die unsubstituierten C-5, C-6 und C-8 lassen sich über das DEPT eindeutig identifizieren und erscheinen mit Verschiebungen von 126,8 ppm und 125,3 ppm für C-5 und C-6 sowie das durch den Anisotropieeffekt der benachbarten Substituenten hochfeldverschobene C-8 bei 104,6 ppm. Ebenfalls über das DEPT kann das sekundäre C-14 der Ethoxygruppe bei 73,9 ppm sowie die beiden Methylgruppen der Methoxyfunktion bei 65,9 ppm und der Aminogruppe bei 38,3 ppm identifiziert werden. Die Methylen-C der Ethylgruppen an C-2 und C-3 sowie die Methylgruppen des Ethoxysubstituenten und der beiden Ethylgruppen sind über das DEPT ebenfalls eindeutig zuzuordnen. Die silylischen Isopropylsubstituenten identifizieren sich schließlich über das starke Signal der sechs Methylgruppen bei 19,2 ppm und das Signal der drei Methin-C bei 14,0 ppm.

1.5.4.2. Massenspektrometrie von 19

Massenspektrometrisch wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 579$ au aufgelöst. Der sukzessive Verlust der drei Carbonylliganden aus dem Metallfragment führt zu einem Peak bei $m/z = 495$ au. Nachfolgend findet sich nach Verlust von 42 au ein Peak bei $m/z = 453$ au, der auf den Verlust von Isopropen infolge einer β -Hydrideliminierung aus den Isopropylsubstituenten der Silylgruppe zurückzuführen ist. Der Verlust des kompletten

$\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments bedingt einen Peak bei $m/z = 443$ au und der Basispeak bei $m/z = 400$ au wird hieraus nach der Abspaltung einer Isopropyleinheit erhalten. Die hochaufgelöste Masse des Molekülions erlaubt die Zuordnung zur Summenformel des Moleküls.

1.5.5. Umlagerungsverhalten von 19

Analog zu **17** kann auch bei **19** die haptotrope Umlagerung beobachtet werden. Mittels *in-situ*-NMR-spektroskopischer Messungen können die kinetischen Daten zu $k = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger = 102,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 45°C in CDCl_3 bestimmt werden (Abb. 20). Ein Vergleich zu **17** zeigt auf, daß die Umlagerung langsamer erfolgt, was auf den erhöhten sterischen Einfluß der TIPS-Gruppe zurückzuführen ist, dennoch wird die Umlagerung dadurch nicht unterbunden. Das umgelagerte Komplexisomer **20** kann präparativ in 90% Ausbeute isoliert werden.

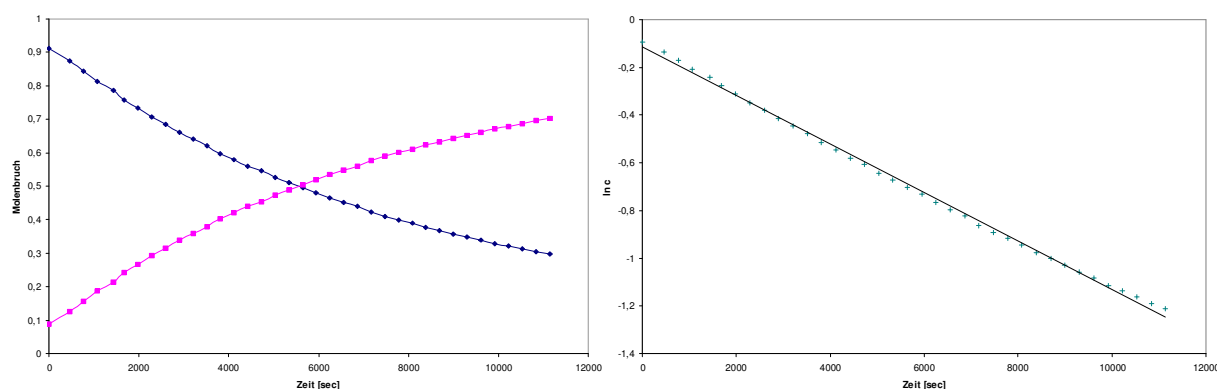
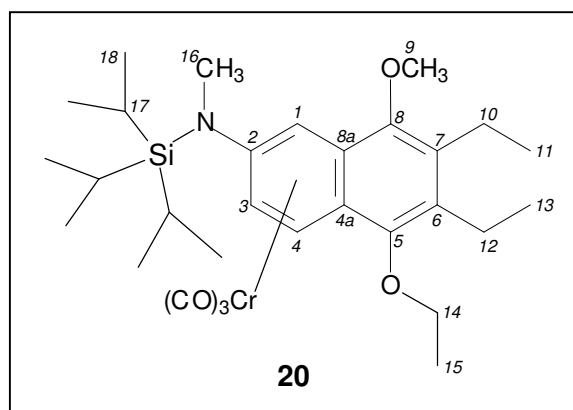


Abb. 20: Kinetische Kurven der Umlagerung von **19** zu **20** (CDCl_3 , 45°C)

1.5.5.1. NMR-Spektroskopie von 20

Im ^1H -NMR identifiziert sich die Verbindung über den starken Hochfeldshift der aromatischen Protonen bei 6,51 ppm (H-4), 6,07 ppm (H-1) und 5,44 ppm (H-3) als das umgelagerte Komplexisomer **20**. Das verbleibende Spektrum entspricht weitgehend dem Spektrum des Isomers **19**.

Im ^{13}C -NMR finden sich neben dem



Carbonylsignal des Metallfragments bei 235,1 ppm im aromatischen Bereich die Signale der

phenolischen C-5 und C-8 bei 149,7 ppm und 148,9 ppm gefolgt von drei Signalen zwischen 136,7 ppm und 133,6 ppm, welche den ethylsubstituierten C-6 und C-7 sowie dem durch die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexierung hochfeldverschobenen aminosubstituierten C-2 zuzuordnen sind. Die Brückenatome bei 103,4 ppm und 97,0 ppm und die hochfeldverschobenen unsubstituierten Ring-C bei 88,8 ppm, 85,7 ppm (C-3 und C-4) sowie 74,6 ppm (C-1) sind über das DEPT zuzuordnen und vom sekundären C-14 bei 70,9 ppm zu unterscheiden. Das Methoxy-C-9 bei 62,1 ppm und C-16 bei 37,8 ppm erscheinen ebenso wie die Signale im aliphatischen Bereich des Spektrums bei zu **19** vergleichbaren Verschiebungswerten.

1.5.5.2. Massenspektrometrie von **20**

Der Molekülionenpeak bei $m/z = 579$ au kann aufgelöst werden und die hochaufgelöste Masse entspricht der berechneten Molekülmasse. Die verbleibenden Peaks entsprechen den gefundenen Peaks im Spektrum von **19**.

1.6. Darstellung eines direkt silylierten Naphthalenkomplexes

Um den sterischen Einfluß auf die untersuchten Umlagerungen getrennt von der postulierten attraktiven Wechselwirkung des Aminosubstituenten mit dem Chromfragment zu betrachten, wurde Verbindung **23** synthetisiert, in der ausschließlich sterische Faktoren bestimmend auf die Umlagerungsgeschwindigkeit sein sollten. Nach Berechnungen sollte in Verbindung **23**, bedingt durch die direkte Anbindung der TIPS-Gruppe an das Naphthalengerüst, ein erheblicher sterischer Einfluß auf das Chromfragment einwirken. Sollte Verbindung **23** dennoch umlagern, so kann gefolgert werden, daß die Umlagerung in keinem Falle durch den sterischen Anspruch der TIPS- oder analog gesehen der BOC-Schutzgruppe verhindert wird, da durch das Fehlen des Aminosubstituenten nur eine sterische Wechselwirkung betrachtet wird. Die einzig mögliche Begründung für das Unterbleiben der Umlagerung in den amidisch geschützten Verbindungen **6**, **9** und **12** wäre somit die Elektronenarmut des aminofunktionalisierten Rings bedingt durch den elektronenziehenden Einfluß der amidischen Bindung.

1.6.1. Silylierung von Diiodbenzol

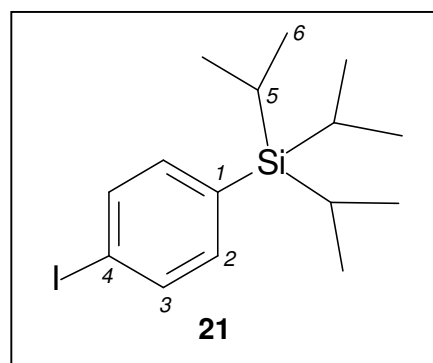
1.6.1.1. Präparative Ergebnisse

Verbindung **21** wird ausgehend von Diiodbenzol durch Iod-Lithium-Austausch in THF bei -35°C und nachfolgender Silylierung des Anions mit TIPSOTf synthetisiert. Man erhält **21** dabei in sehr guter Ausbeute von 88%. Die Verwendung von TIPSCl führte zu einer deutlichen Ausbeuteminderung, **21** konnte in diesen Fällen nur noch in etwa 5% Ausbeute isoliert werden.

1.6.1.2. NMR-Spektroskopie von **21**

Im ^1H -NMR findet sich, bedingt durch die Symmetrie des Moleküls, für die Ringprotonen jeweils ein Dublett bei 7,69 ppm (H-3) und 7,22 ppm (H-2). Die TIPS-Gruppe zeigt bei 1,38 ppm für die Methinprotonen an C-5 ein Septett mit einer 7,5 Hz-Kopplung zu den Methylprotonen an C-6, die ein intensives Dublett bei 1,06 ppm erwidern.

Im ^{13}C -NMR finden sich die beiden Signale für C-2 und C-3 bei 137,6 ppm und 137,3 ppm, die auch über das DEPT eindeutig zu identifizieren sind. Die substituierten Ringatome C-1 (135,1 ppm) und C-4 (96,3 ppm) vervollständigen den Aromaten, wobei letzteres durch den für Schweratome wie Iod häufig zu beobachtenden Hochfeldshift eindeutig zugeordnet werden kann. Die TIPS-Gruppe zeigt ein intensives Signal der drei C-6 bei 19,2 ppm und ein Signal bei 11,3 ppm, welches C-5 zuzuordnen ist.



1.6.1.3. Massenspektrometrie von **21**

Der Moleküllionenpeak bei $m/z = 360$ au wird aufgelöst. Die Abspaltung eines Isopropylrestes aus der TIPS-Gruppe führt zu einem Peak bei $m/z = 329$ au und die Abspaltung des Iods bedingt den Peak bei $m/z = 233$ au.

1.6.2. Synthese des Carbenkomplexes **22**

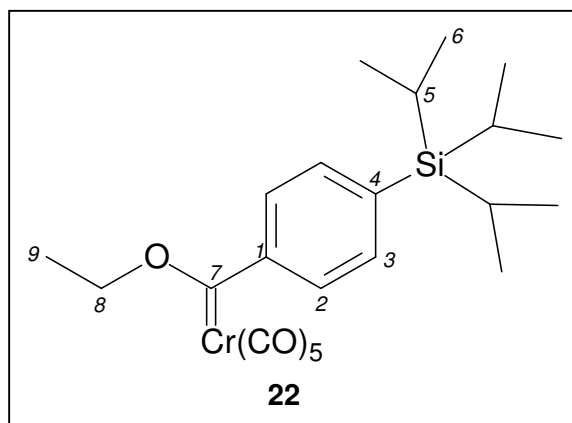
Unter Anwendung der zur Synthese der Carbenkomplexe in C.1.1.2 vorgestellten Synthesevorschrift kann **21** in den Fischer-Carbenkomplex **22** überführt werden. Man erhält **22** hierbei in 30% Ausbeute.

1.6.2.1. IR-Spektroskopie von 22

Das IR-Spektrum von **21** zeigt im IR-Spektrum die A_1^1 -Schwingung bei $2059,6\text{ cm}^{-1}$ neben der starken E-Bande bei $1947,8\text{ cm}^{-1}$ und entspricht damit den Erwartungen für einen Pentacarbonylchromcarbenkomplex.

1.6.2.2. NMR-Spektroskopie von 22

Die aromatischen Protonen zeigen zwei Dubletts mit einer 8,0 Hz-Kopplung bei 7,53 ppm (H-3) und 7,27 ppm (H-2). Der Ethoxysubstituent zeigt ein schlecht aufgelöstes Quartett (7,0 Hz) der Methylenprotonen bei 5,01 ppm neben einem Triplet (7,0 Hz) der Methylprotonen bei 1,69 ppm. Das Septett bei 1,41 ppm und das



intensive Dublett bei 1,07 ppm (beide 7,5 Hz) identifizieren die TIPS-Gruppe an C-4.

Im ^{13}C -NMR erscheint als Signal bei tiefstem Feld das Carben-C mit einer charakteristischen Verschiebung von 348,9 ppm. Bei 225,1 ppm und 216,9 ppm finden sich die Carbonylliganden, wobei über die Intensitäten ersteres dem *trans*-ständigen und letzteres den vier *cis*-ständigen CO zuzuordnen ist. Bei 154,3 ppm zeigt das carbensubstituierte C-1 Resonanz, gefolgt von den über das DEPT identifizierbaren unsubstituierten C-2 und C-3 bei 135,6 ppm und 135,2 ppm. Das silylsubstituierte C-4 findet sich mit einer Verschiebung von 122,6 ppm stärker geschirmt als in **21**.

Der Ethoxysubstituent zeigt die Resonanz des sekundären C-8 bei 77,9 ppm (nach DEPT) und der Methylgruppe bei 15,9 ppm. Die TIPS-Gruppe ist mit zu **21** analogen δ -Werten von 19,2 ppm (C-6) und 11,4 ppm (C-5) zu finden.

1.6.2.3. Massenspektrometrie von 22

Der Molekülionenpeak bei $m/z = 482$ au wird aufgelöst und die hochaufgelöste Masse des Moleküls stimmt mit der nach der Summenformel berechneten exakten Masse überein. Mit der sukzessiven Abspaltung der fünf Carbonylliganden finden sich die typischen Zerfälle eines Pentacarbonylchromcarbenkomplexes im Spektrum wieder. Der Basispeak ergibt sich durch das Ion der Massenzahl $m/z = 342$ au nach Verlust aller fünf CO-Liganden.

1.6.3. Benzanellierung zu Verbindung 23

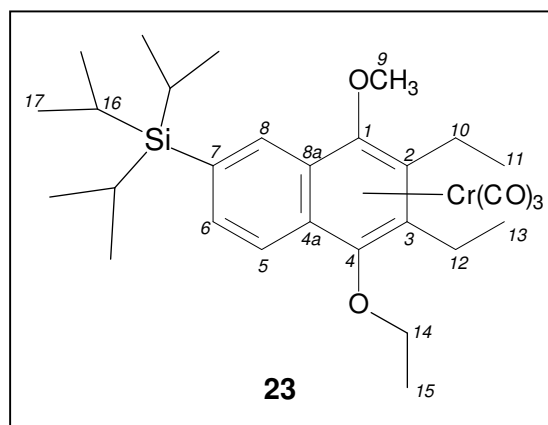
Die Benzanellierung von **22** zu **23** mit 3-Hexin als Alkinkomponente und nachfolgender Ethylschätzung des primär gebildeten Hydrochinons erfolgt analog der Vorschrift für die durchgeführten Benzanellierungen unter C.1.2.1.1. Die Benzanellierung verläuft sehr sauber und nahezu zersetzungsfrei zum Hydrochinon; der Reaktionsverlauf lässt sich wiederum sehr gut im IR verfolgen. Es entsteht ein neues Bandenmusters bei 1951 cm^{-1} und 1871 cm^{-1} , das einem Tricarbonylchromarenkomplex zuzuordnen ist. Die Schätzung des Hydrochinons erfolgt mit MeOTf und liefert das Produkt als orangefarbenen Feststoff in 72% Ausbeute.

1.6.3.1. IR-Spektroskopie von 23

Das IR-Spektrum von **23** zeigt die für einen Tricarbonylchromarenkomplex typischen Absorptionen der A_1 -Bande bei 1959 cm^{-1} und der infolge des Arenliganden nicht mehr entarteten E-Bande bei 1894 cm^{-1} und 1880 cm^{-1} .

1.6.3.2. NMR-Spektroskopie von 23

Die aromatischen Protonen an C-5, C-6 und C-8 sind an ihrem Kopplungsmuster zueinander identifizierbar und erscheinen bei 8,03 ppm (H-8), 7,76 ppm (H-5) und 7,53 ppm (H-6). Die diastereotopen Methylenprotonen an C-14 zeigen zwei Signale mit einer Dublett/Quartett-Aufspaltung bei 4,23 ppm und 4,10 ppm; das Methoxysignal findet sich bei 3,99 ppm. Die



ebenfalls diastereotopen Methylenprotonen an C-10 und C-12 zeigen zwei Multipletts zwischen 2,85 ppm und 2,59 ppm. Im aliphatischen Bereich des Spektrums findet sich das Triplet der Methylprotonen an C-15 bei 1,56 ppm, die beiden Triplets der Ethylgruppen überlagern bei 1,33 ppm. Die TIPS-Gruppe kann anhand des Methin-CH-Septetts bei 1,48 ppm und der drei Methyl-Signale um 1,1 ppm (C-17) identifiziert werden.

Im ^{13}C -NMR finden sich neben dem CO-Signal bei 234 ppm im aromatischen Bereich die drei Signale von C-5 (134,2 ppm), C-6 (133,6 ppm) und C-8 (122,8 ppm), die auch über das DEPT zu identifizieren sind. Die verbleibenden Signale sind dem Naphthalengerüst zuzuordnen. Bei 75,3 ppm zeigt C-14 Resonanz, bei 65,4 ppm findet sich C-9 und die

Ethylgruppen an C-2 und C-3 identifizieren sich über die sekundären C-10 und C-12 um 21 ppm und die beiden primären C-11 und C-13 um 16,5 ppm; hier findet sich auch die Methylgruppe des Ethoxysubstituenten (C-15). Die TIPS-Gruppe zeigt zwei intensive Signale der Methylgruppen bei 19,2 ppm und ein intensives Signal für die drei C-16 bei 11,4 ppm.

1.6.3.3. Massenspektrometrie von **23**

Der Molekülionenpeak bei $m/z = 550$ au wird aufgelöst und die hochaufgelöste Masse erlaubt die Zuordnung zur berechneten Summenformel der Verbindung.

Der Verlust der drei CO-Liganden aus dem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment führt zu einem intensitätsstarken Peak bei $m/z = 466$ au. Ein Ion derselben Masse bildet sich aus dem Molekül nach Verlust zweier Isopropeneinheiten, was die außergewöhnliche Intensität des Peaks erklärt. Bei $m/z = 424$ au findet sich der Peak des Ions nach Verlust dreier Isopropeneinheiten. Der Basispeak wird durch das Ion nach Verlust des kompletten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragments gebildet.

1.6.4. Umlagerungsverhalten von **23**

In *in-situ*-NMR-Experimenten konnte Verbindung **23** zu **24** umgelagert werden. Hierzu wurden Lösungen von **23** in CDCl_3 im NMR bei 75°C über einen Zeitraum von 2-3 h erhitzt und dabei in Zeitabständen ^1H -NMR-Spektren vermessen, wobei die Abnahme des Eduktspektrums zu Gunsten eines neuen Signalsatzes beobachtet werden konnte. Die kinetischen Daten wurden aus den nach den NMR-Experimenten bestimmten kinetischen Kurven zu $k = 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger = 110,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt (Abb. 21). Nachfolgend konnte das Isomerengemisch auf der präparativen HPLC getrennt und die umgelagerte Verbindung als das Komplexisomers **24** identifiziert werden.

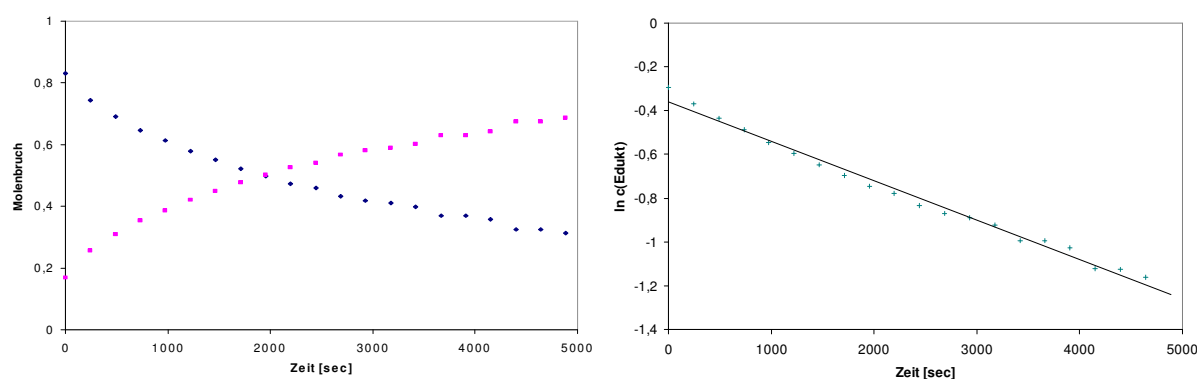
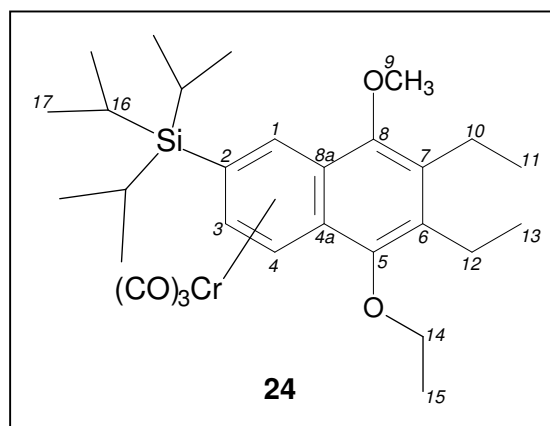


Abb. 21: Kinetische Kurven der Umlagerung von **23** zu **24** (75°C in CDCl_3)

1.6.4.1. NMR-Spektroskopie von **24**

Die Komplexierung des silylsubstituierten Rings zeigt sich deutlich an der Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen an C-1 (6,59 ppm), C-4 (6,23 ppm) und C-3 (5,70 ppm), die über ihr Kopplungsmuster eindeutig zugeordnet werden können. Das verbleibende Spektrum kann im Vergleich mit **23** problemlos zugeordnet werden. Die diastereotopen Methylenprotonen an C-14



finden sich bei 4,20 ppm und 4,06 ppm als Signal mit einer Dublett/Quartett-Kopplung, das Methoxysignal als Singulett bei 4,00 ppm, die ebenfalls diastereotopen Methylenprotonen der Ethylsubstituenten zeigen ein Multiplett zwischen 2,79 ppm und 2,68 ppm und im aliphatischen Bereich findet sich die Methylgruppe des Ethoxysubstituenten mit einem Triplet bei 1,55 ppm sowie den Triplets der Methylprotonen an C-11 und C-13 bei 1,20 ppm und 1,19 ppm. Die TIPS-Gruppe kann an einem Septett der drei Methinprotonen bei 1,44 ppm und zwei starken Dublettsignalen bei 1,21 ppm identifiziert werden.

Im ^{13}C -NMR ist die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexierung am Signal der CO-Liganden bei 233,7 ppm zu erkennen. Die Komplexierung des silylsubstituierten Rings zeigt sich an der Verschiebung der phenolischen Signale von C-5 und C-8 bei 150,5 ppm und 148,2 ppm sowie der ethylsubstituierten C-6 und C-7 bei 137,7 ppm und 135,0 ppm, die bei normalen δ -Werten für diese Verbindungen erscheinen. Die Brückenatome C-4a und C-8a finden sich mit Verschiebungswerten von 104,6 ppm und 99,3 ppm ebenso wie die über das DEPT identifizierbaren unsubstituierten C-1, C-3 und C-4 mit 99,2 ppm, 95,0 ppm und 84,9 ppm hochfeldverschoben. Das silylsubstituierte C-2 erscheint bei 97,2 ppm. Die verbleibenden Signale sind dem Substituentenmuster des phenolischen Rings zuzuordnen.

1.6.4.2. Massenspektrometrie von **24**

Der Molekülionenpeak bei $m/z = 550$ au wird wie bei **23** aufgelöst und die hochaufgelöste Masse erlaubt die Zuordnung zur berechneten Summenformel der Verbindung. Der Basispeak des Spektrums bei $m/z = 414$ au wird durch den Verlust des kompletten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments gebildet.

1.6.4.3. Röntgenstrukturanalyse von 24

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer etherischen Lösung von **24** bei -20°C können orangerote, monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/n$ (No. 14) erhalten werden (Abb. 22).

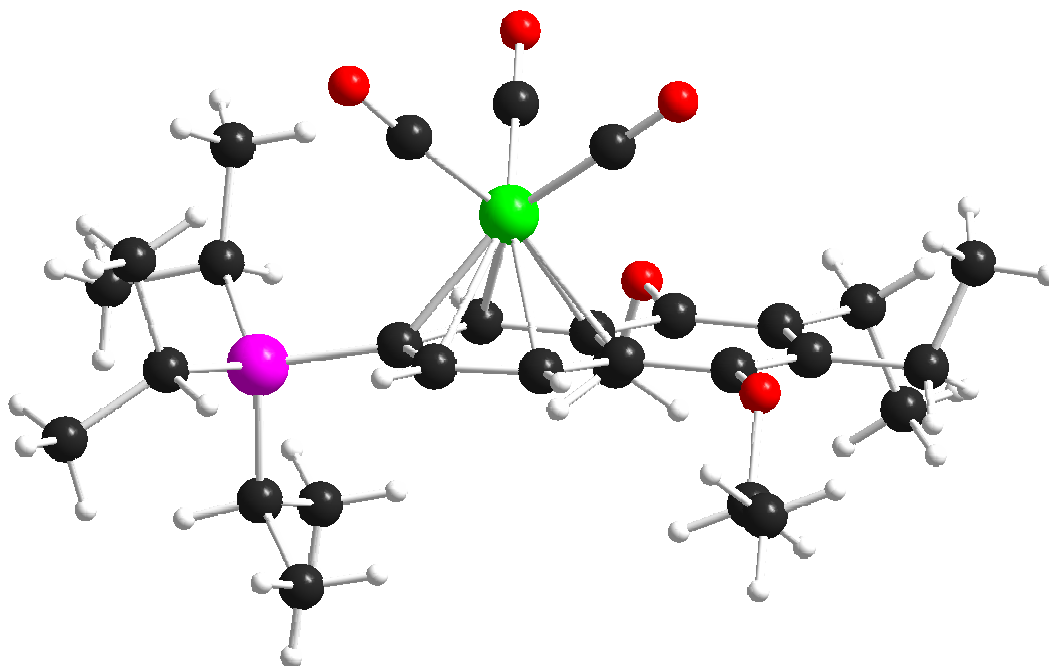


Abb. 22: Kristallstruktur von Verbindung 24

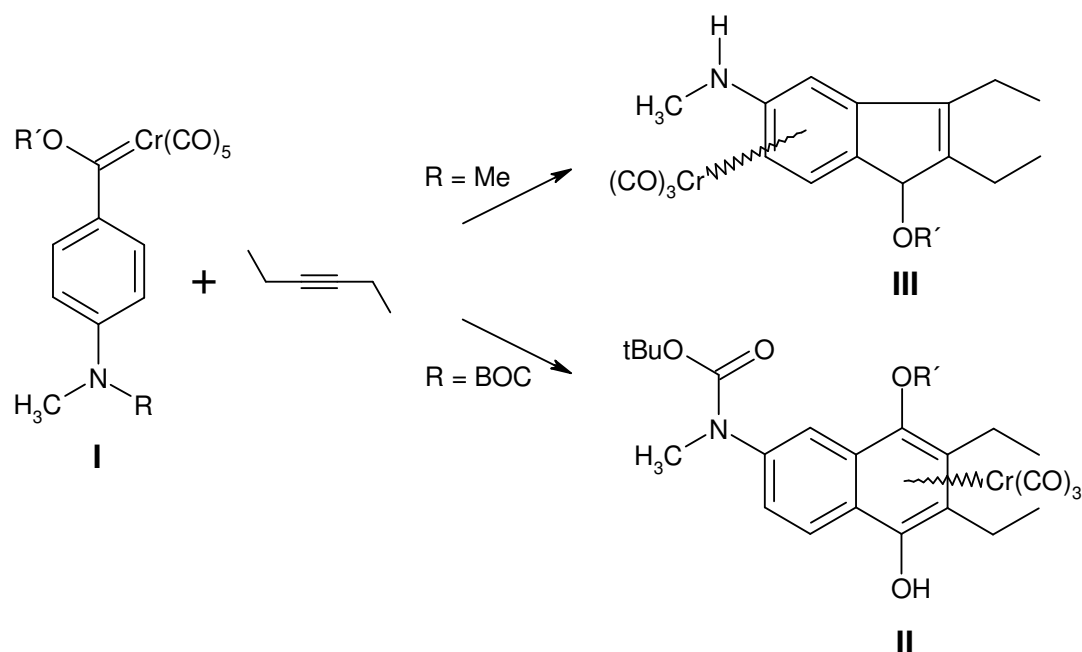
Die TIPS-Gruppe ist deutlich erkennbar aus der Planarität heraus vom Chromatom abgewendet. Das ipso-C2 ist signifikant aus der aromatischen Ebene ausgestellt, der C2-Cr-Abstand ist mit $2.263(0) \text{ \AA}$ im Vergleich mit den Bindungen zu C1, C3 und C4 (um $2,20 \text{ \AA}$) deutlich verlängert. Das Chromfragment ist wie in allen bisher diskutierten Verbindungen von den Brückenatomen weg in Richtung auf die Ringperipherie hin verschoben, die Abstände zu den Brückenatomen sind dadurch ebenfalls verlängert (C4a-Cr: $2.314(1) \text{ \AA}$, C8a-Cr: $2.273(1) \text{ \AA}$). Der C2-Si-Abstand beträgt $1.901(1) \text{ \AA}$.

Der sterische Anspruch der TIPS-Gruppe auf das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment ist deutlich geringer, als es im Vorfeld vermutet werden konnte. Der aromatische Ring ist sterisch nahezu unbelastet, die Isopropyleinheiten der TIPS-Gruppe haben nur wenig Einfluß auf die Raumverhältnisse oberhalb der Ringebene. Das Chromfragment steht verzerrt ekliptisch oberhalb der Ringkohlenstoffatome C1, C3 und C4a, wodurch die CO-Liganden dem TIPS-Substituenten effektiv ausweichen können. Der Abstand zwischen CO-Liganden und Isopropylgruppe unterschreitet in keinem Fall $3.822(0) \text{ \AA}$.

1.7. Zusammenfassung der Arbeiten am Naphthalensystem

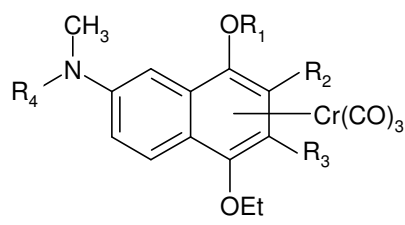
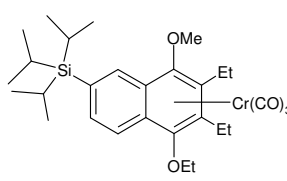
Durch eine *N*-Schützung mit amidischen Schutzgruppen, im vorliegenden Fall mit der *tert.*-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe (BOC), konnte die Synthese der zuvor nur schwer zugänglichen Aminoaren-*Fischer*-Carbenkomplexe ausgehend von parabromierten Anilinderivaten verbessert werden, da die zur Ausbeuteminderung führende Alkylierung der Aminofunktion während des Alkylierungsschritts des intermediären Lithioacylchromats mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat verhindert werden kann. Weiterhin wurde in Abwandlung der gängigen Arbeitsvorschrift zur Synthese der *Fischer*-Carbenkomplexe eine Eintopfsynthese entwickelt, die in hohen Ausbeuten zu den Zielverbindungen führt.

Es konnte gezeigt werden, daß die Benzanellierung der so synthetisierten Aminoaren-*Fischer*-Carbenkomplexe (I) exklusiv zur Bildung von Naphthylaminderivaten (II) führt. Die bei den ungeschützten elektronenreichen, konjugierten Analoga nahezu ausschließlich beobachtete Fünfringbildung zu den Indenderivaten (III) wird erfolgreich unterdrückt (Schema 36).



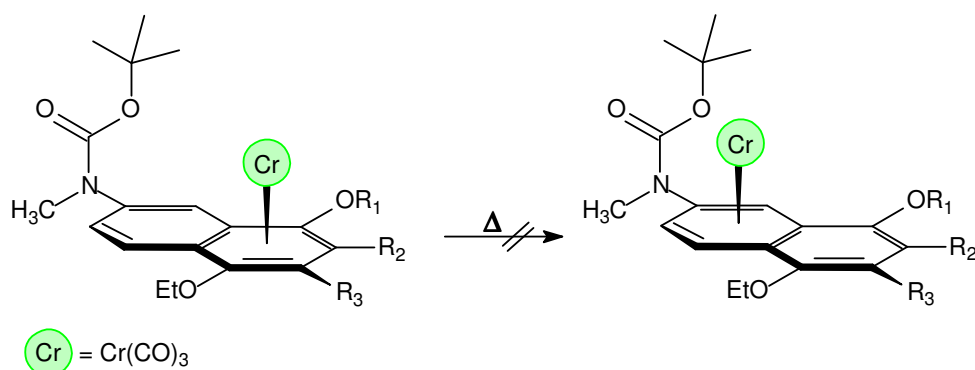
Schema 36: Produktverteilung bei der Benzanellierung geschützter und ungeschützter Aminoaren-Carbenkomplexe

Eine Reihe unterschiedlich substituierter, BOC-geschützter 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonylchrom-Naphthylamin-Komplexe wurde in guten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert, wobei in allen Fällen die kinetisch stabilen Komplexisomere isoliert wurden (**6**, **9**, **12**, vgl. Tab. 8).

	Verbindung	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ausbeute
	6	Ac	Et	Et	BOC	88%
	7	Ac	Et	Et	H	17%
	9	CH ₃	Et	Et	BOC	71%
	10	CH ₃	Et	Et	H	80%
	12	CH ₃	Ph	Ph	BOC	54%
	13	CH ₃	Ph	Ph	H	70%
	15	TBS	Et	Et	H	49%
	17	CH ₃	Et	Et	TBS	32%
	19	CH ₃	Et	Et	TIPS	90%
	23					72%
						

Tab. 8: Übersicht über die dargestellten Naphthylaminkomplexe.

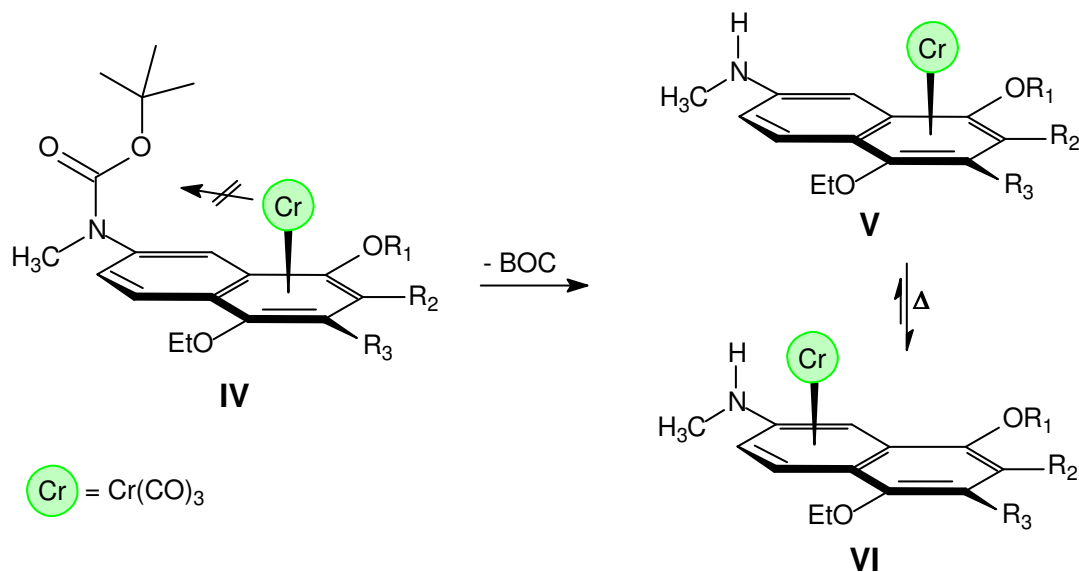
Bei erhöhter Temperatur kann, entgegen den bisher in der Literatur bekannten Beispielen alternativ substituierten Verbindungen, an diesen Komplexverbindungen keine Umlagerung des Tricarbonylchrom-Komplexfragments auf den geringer substituierten Ring beobachtet werden (Schema 37).



Schema 37: Keine Umlagerung der BOC-geschützten Naphthylaminkomplexe bei erhöhter Temperatur

Die Entschützung der Aminofunktion zu den freien Naphthylaminderivaten **V** (Schema 38) kann durch Umsetzen mit TMSOTf in Gegenwart von Aminobasen und nachfolgender Spaltung des so gebildeten Silylcarbamats mittels TBAF in guten Ausbeuten realisiert werden (Tab. 8). Die so erhaltenen Naphthylaminkomplexe zeigen bereits bei milden Temperaturen

ab 30°C unter Bildung des thermodynamisch stabilen Isomers (VI) eine beginnende Umlagerung des Chromtripods auf den benachbarten aminosubstituierten Ring, wobei es in allen Fällen auch bei erhöhter Temperatur zur Ausbildung von Gleichgewichten kommt. Kinetische Untersuchungen legen nahe, daß es sich bei den beobachteten Isomerisierungen um Reaktionen 1. Ordnung handelt, wodurch sie als *intramolekulare haptotrope Umlagerungen* charakterisiert werden können. Die ermittelten kinetischen Daten sind im Bereich der literaturbekannten Vergleichswerte, liegen aber betragsmäßig darunter.



Schema 38: Intramolekulare haptotrope Umlagerung der freien Naphthylamin-Komplexe

Durch Synthese und Umlagerung einiger, den BOC-geschützten Naphthylamin-Komplexen sterisch vergleichbar gehinderten Verbindungen (**17**, **19**, **23**), konnte gezeigt werden, daß die intramolekulare haptotrope Umlagerung neben der bekannten sterischen Kontrolle einem deutlichen elektronischen Einfluß unterliegt, wobei allerdings nicht nachgewiesen werden konnte, daß der attraktive elektronische Effekt der freien Aminofunktion einen möglichen repulsiv-sterischen Einfluß der BOC-Schutzgruppe dominiert und somit die elektronischen Gegebenheiten in Form eines elektronenarmen aminosubstituierten Rings innerhalb der geschützten Komplexe als alleiniger Grund für das Ausbleiben der Umlagerung innerhalb der BOC-geschützten Komplexe **6**, **9** und **12** verantwortlich gemacht werden können.

Die *N*-TBS- und *N*-TIPS-substituierten Verbindungen **17** und **19** können beide umgelagert werden, obwohl Berechnungen zufolge zumindest Verbindung **19** den Raum oberhalb des aminosubstituierten Rings des Naphthalensystems vergleichbar einschränken sollte, wie es für die BOC-geschützten Verbindungen beobachtet werden kann. Auch Verbindung **23**, in der ausschließlich repulsiv-sterische und keine attraktiven elektronischen Einflüsse des

Aminosubstituenten mehr wirksam sind, vermag umzulagern, was dafür sprechen sollte, daß das Ausbleiben der Umlagerung innerhalb der BOC-geschützten Komplexe nicht auf einen sterischen Einfluß der sperrigen Schutzgruppe zurückzuführen ist. Röntgenstrukturanalysen von **17** und **23** zeigen allerdings auf, daß die vermutete sterische Behinderung des Wanderungsweges nicht den Verhältnissen entspricht, wie sie in den BOC-geschützten Verbindungen vorliegen, so daß anhand dieser Verbindungen kein vollständiger Ausschluß einer sterischen Diskriminierung zugunsten eines rein attraktiven, elektronischen Effekts der freien Aminogruppe erfolgen kann. Es verbleibt **19**, deren sterische Belastung zumindest nach den durchgeführten Berechnungen jener in den BOC-geschützten Verbindungen entsprechen sollte; leider konnte aber bis zuletzt keine Röntgenstruktur von **19** erhalten werden, so daß die Übereinstimmung der realen sterischen Gegebenheiten in dieser Verbindung mit den berechneten Molekülgeometrien nicht verifiziert werden konnten. Da aber im Vorfeld eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Strukturen mit den realen Verhältnissen gefunden werden konnte, kann das Ausbleiben der haptotropen Umlagerung innerhalb der BOC-geschützten Verbindungen infolge von sterischen Aspekten wohl dennoch ausgeschlossen werden.

Weiterhin ist es möglich, das Gleichgewicht in der Umlagerung des Komplexpaares **7** und **8** stark zugunsten des umgelagerten Isomers **8** zu verschieben, was ausschließlich auf den elektronenziehenden Effekt des Acetoxysubstituenten zurückgeführt werden kann, der den phenolischen Ring für eine Komplexierung durch das Chromfragment unattraktiv macht; der sterische Anspruch der planaren Acetoxy-Gruppe ist hier vernachlässigbar, was ebenfalls ein deutlicher Hinweis auf einen elektronischen Effekt ist.

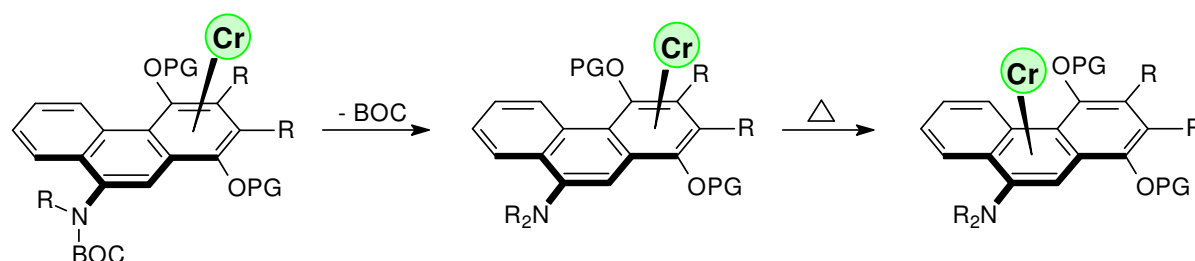
Anhand der angestellten Überlegungen zu den erarbeiteten Ergebnissen kann gefolgert werden, daß die intramolekulare haptotrope Umlagerung durch elektronische Substituenteneffekte beeinflussbar ist. Starke Elektronendonoren wie Aminosubstituenten führen zu einem besonders elektronenreichen Ring, was einen attraktiven Einfluß auf das elektronenziehende Tricarbonylchrom-Komplexfragment ausübt. So wurde bereits in der Diplomarbeit gezeigt, daß im Falle der Benzanellierung der ungeschützten Anilin-*Fischer*-Carbenkomplexe ausschließlich jene Indenyl- und Naphthylaminderivate isoliert werden können, in denen das Chromkomplexfragment den aminosubstituierten Ring komplexiert, die Wanderung unter den Reaktionsbedingungen (55°C) also bereits erfolgt ist. Es konnte in keinem Fall das kinetisch stabile Isomer erhalten werden⁷⁰.

Durch BOC-Schätzung des Amins wird der betreffende Ring elektronenärmer, wodurch die Komplexierung des phenolischen Rings zum thermodynamisch stabilen Isomer führt. Durch eine nachfolgende Entschätzung wird der attraktive Effekt des Amins reaktiviert, wodurch sich die thermodynamischen Stabilitäten umkehren und es zur Umlagerung der Komplexe bereits bei geringen Temperaturen kommt.

Selbst unter Verwendung verschiedener amidischer Schutzgruppen und einer großen Bandbreite an stöchiometrischer und katalytischer Aktivierungsmethoden zu deren Einführung ist es allerdings in keinem Fall gelungen, den Aminosubstituenten des durch thermische Umlagerung gebildeten thermodynamisch stabilen Komplexisomers **VI** erneut zu schützen, was auf das Vorliegen eines durch die Komplexierung mit dem stark elektronenziehenden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments besonders elektronenarmen Aromaten zurückgeführt wird. Es konnte daher in keinem Fall die Möglichkeit einer reversiblen Umlagerung zum Ausgangsisomer untersucht werden.

2. Untersuchungen am Phenanthrensystem

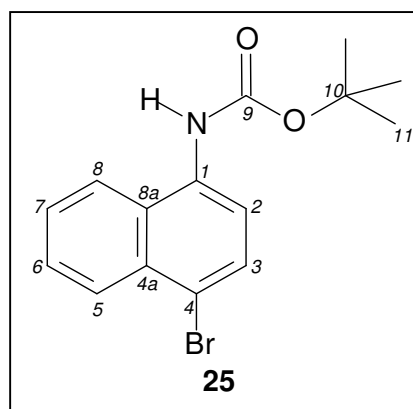
Im folgenden wurde versucht, die unter C.1. erarbeiteten Ergebnisse auf das Phenanthrensystem zu übertragen. Unter Ausnutzung des attraktiven Effektes eines Aminosubstituenten soll hierbei versucht werden, eine bislang nicht literaturbekannte Komplexierung des Phenanthrens am mittleren Ring zu erreichen. Dazu soll, ausgehend von BOC-geschützten Naphthylamino-*Fischer*-Carbenkomplexvorläufern, die Synthese eines 9-aminosubstituierten Phenanthrensystems im Sinne einer [3+2+1]-Benzanellierung erfolgen und durch nachfolgende Entschützung das Chromfragment durch eine thermisch induzierte haptotrope Umlagerung auf den mittleren Ring verschoben werden (Schema 39).



Schema 39: Synthese eines 4a,4b,8a,9,10,10a- η^6 -Tricarbonylchromkomplexierten Phenanthrens

2.1. Vorstufensynthese

2.1.1. BOC-Schützung von 4-Bromnaphthylamin zu 25



Die BOC-Schützung von 4-Bromnaphthylamin kann in quantitativer Ausbeute durch Umsetzung mit Di-*tert.*-butyldicarbonat (BOC_2O) in *tert.*-Butanol erreicht werden. Man erhält Verbindung **25** analytisch rein nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer.

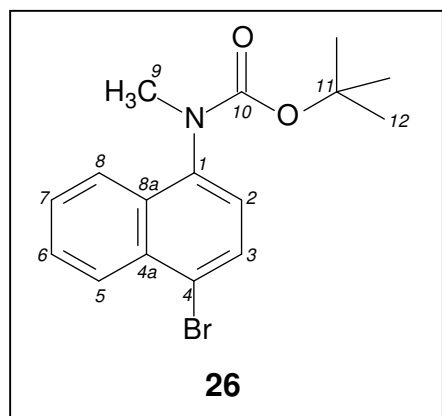
Durch die Kopplungen der Protonen im aromatischen Bereich kann die Verbindung eindeutig als 1,4-disubstituiertes Naphthalenderivat identifiziert werden. Das Aminoproton zeigt ein breites Singulett bei 6,97 ppm und die *tert.*-Butylprotonen der BOC-Schutzgruppe können dem intensiven Singulett bei 1,57 ppm zugeordnet werden.

Im ^{13}C -NMR erscheint als Signal bei tiefstem Feld das Carbonyl-C der BOC-Schutzgruppe bei 153,9 ppm. Über das DEPT können die sechs unsubstituierten aromatischen Ring-C von den beiden Brückenatomen C-4a und C-8a sowie den substituierten C-1 und C-4 unterschieden werden. Die BOC-Schutzgruppe zeigt weiterhin bei 81,5 ppm das Signal des quartären C-10 und das intensive Signal der drei C-11 aus der *tert.*-Butylgruppe.

Das Massenspektrum zeigt den durch die Bromisotope ^{79}Br und ^{81}Br bedingten Doppelpeak des Molekülions bei $m/z = 321/323$ au. Die für die BOC-Gruppe charakteristischen Zerfälle führen unter sukzessivem Isobuten- und CO_2 -Verlust zu den intensivitätsstärksten Peaks bei $m/z = 265/267$ au und dem Basispeak bei $m/z = 221/223$ au, was zusammen mit der hochaufgelösten Masse die Zuordnung des Massenspektrums zur Struktur ermöglicht.

2.1.2. Methylierung von 25 zu 26

Die Methylierung von **25** zu **26** erfolgt analog der Methylierung von **3** zu **4**. Durch Deprotonierung mit NaH in DMF kann das lilafarbene Edukt in ein grünes Anion überführt werden, welches nachfolgend mit MeI zum lilafarbenen Produkt methyliert wird. Nach Aufarbeitung erhält man **26** in 84% Ausbeute als lilafarbenen Feststoff.



Das ^1H -NMR zeigt im aromatischen Bereich ein zu **25** nahezu identisches Spektrum für ein 1,4-disubstituiertes Naphthalenderivat. Das intensive Singulett der neu hinzugekommenen N-Methylgruppe zeigt Resonanz bei 3,31 ppm. Im Unterschied zu **25** ist in **26** das Signal der *tert.*-Butylgruppe nicht mehr als scharfes Singulett zu erkennen, sondern zeigt, möglicherweise infolge einer durch die Methylgruppe gehinderten Rotation, ein schlecht aufgelöstes Signal zwischen 1,57 ppm und 1,10 ppm.

Im ^{13}C -NMR findet sich bei 155,9 ppm das Carbonylsignal der BOC-Schutzgruppe, gefolgt von C-1 bei 141,1 ppm. Die restlichen Ringkohlenstoffsignale können anhand des DEPT-Spektrums zugeordnet werden. Bei 80,8 ppm zeigt das quartäre C-11 Resonanz und im aliphatischen Teil des Spektrums erscheint die N-gebundene Methylgruppe bei 38,4 ppm und die Methylgruppen der drei C-12, wie bereits im ^1H -NMR, als Signalsatz zweier Signale bei 28,8 ppm und 28,4 ppm.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak als isotopenbedingten Doppelpeak bei $m/z = 335/337$ au. Der Verlust einer Isobuteneinheit aus der BOC-Schutzgruppe führt zum Basispeak, ebenfalls als Signaldublett bei $m/z = 279/281$ au. Nachfolgender Verlust von CO_2 führt zu einem Signaldublett bei $m/z = 235/237$ au und die Abspaltung des Bromatoms bedingt einen einzelnen Peak bei $m/z = 154$ au. Die hochaufgelöste Masse erlaubt die Zuordnung des Moleküls zur berechneten Summenformel.

2.1.3. Synthese des *Fischer*-Carbenkomplexes **27**

Ausgehend von **26** kann **27** nach einem analogen Verfahren dargestellt werden wie es bereits unter C.1.1.2 für die Synthese zu **5** ausgehend von den bromierten Anilinderivaten beschrieben wurde.

Durch einen Brom-Lithium-Austausch mit 1,1 eq. 1,6M nBuLi-Lösung bei -78°C in THF in Gegenwart von 1,1 eq. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ kann eine sukzessive Lithiierung des Naphthylamins mit nachfolgender Addition des Lithioaromaten an einen Carbonylliganden des Hexacarbonylchroms erreicht werden. Das so gebildete Lithioacylchromat wird anschließend nach einem Lösungsmittelwechsel auf CH_2Cl_2 mit 2 eq. Et_3OBF_4 ethyliert. Man erhält **27** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in sehr guten Ausbeuten von 87%.

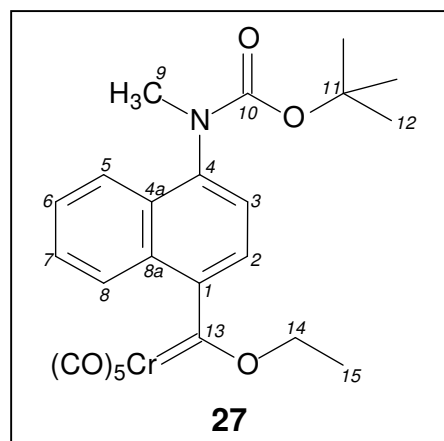
2.1.4. IR-Spektroskopie von **27**

Das IR-Spektrum von **27** in Diethylether zeigt die für einen Pentacarbonylchromkomplex typische starke A_1 -Bande bei $2063,5\text{ cm}^{-1}$ und die sehr intensive E-Bande bei $1951,6\text{ cm}^{-1}$. Bei $1988,3\text{ cm}^{-1}$ kann außerdem die durch die Verzerrung aus der Idealsymmetrie IR-aktive B-Bande identifiziert werden.

2.1.5. NMR-Spektroskopie von **27**

Die Protonen H-3 und H-2 können im ^1H -NMR als Dubletts bei 7,37 ppm und 7,02 ppm gefunden werden. Die verbleibenden aromatischen Protonen überlagern zumeist zu Multipletts. Die ethylische Methylengruppe erscheint als breites nichtaufgelöstes Signal bei 4,39 ppm. Die aminogebundene Methylgruppe liefert ein intensives Signal bei 3,34 ppm, die ethylischen Methylprotonen führen zu einem Triplet bei 1,53 ppm und die BOC-Gruppe zeigt auch in diesem Spektrum infolge von Rotamerenbildung ein breites Signal bei 1,21 ppm.

Im ^{13}C -NMR findet sich das Carben-C-13 mit einer Verschiebung von $\delta = 356,9$ ppm ein Signal bei charakteristisch tiefem Feld. Die CO-Liganden zeigen Resonanz bei 225,4 ppm (CO_{trans}) und 216,7 ppm (CO_{cis}). Das Carbonyl-C der BOC-Gruppe erscheint bei 156,0 ppm, gefolgt von den substituierten C-4 (149,8 ppm) und C-1 (141,5 ppm) des aromatischen Systems. Die verbleibenden Signale können über das DEPT den verbrückenden C-8a (131,0 ppm) und C-4a (125,9 ppm) sowie den unsubstituierten Ringatomen zugeordnet werden. Das quartäre C-11 der BOC-Gruppe findet sich bei 80,9 ppm, das Methylen-C der Ethylgruppe zeigt Resonanz bei 76,6 ppm und das N-gebundenen C-9 findet sich bei 38,4 ppm. Die drei C-12 bilden mit einem intensiven Signal bei 28,8 ppm und dem ethylischen C-15 bei 15,8 ppm den Abschluß des Spektrums.



2.1.6. Massenspektrometrie von 27

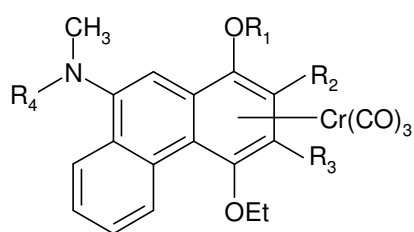
Das Massenspektrum zeigt als primäre Zerfallsfolge den sukzessiven Verlust der fünf Carbonylliganden des Metalls, was zum Basispeak des Spektrums bei $m/z = 365$ au führt. Nachfolgend spaltet sich die BOC-Schutzgruppe unter Verlust von Isobuten und Kohlenmonoxid ab, was zu einem Fragment bei $m/z = 281$ au führt. Die hochaufgelöste Masse des Molekülionenpeaks ist in Übereinstimmung mit der berechneten exakten Masse von **27**.

2.2. Synthese der 9-Aminophenanthren-Komplexe

2.2.1. Präparative Ergebnisse

Die Synthese der 9-Aminophenanthrene erfolgt im Sinne einer [3+2+1]-Benzanellierung ausgehend vom Fischer-Carbenkomplex **27**. Als Alkinkomponente wurden 3-Hexin und Tolan genutzt, wodurch die Substituenten an C-2 und C-3 im Phenanthrenderivat variiert werden konnten. Die nachfolgende Schützung des primär gebildeten Hydrochinons, die die Substituentenvariation an C-1 ermöglichte, erfolgte mit MeOTf zum Methylether bzw. mit TBSOTf zum Silylether, wobei im zweiten Fall, wie bereits zu **15** beschrieben, eine zeitgleich

erfolgende Entschützung der BOC-Schutzgruppe die Isolierung der N-geschützten Verbindung verhinderte. In allen Fällen konnte ausschließlich das kinetisch stabile Komplexisomer isoliert werden, in dem das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment den hydrochinoiden Ring komplexiert. Bedingt durch die einfachere Aufarbeitung bei Verwendung des flüchtigen 3-Hexins und den guten Ausbeuten, die an **29** und **32** erzielt werden konnten, wurde die Umsetzung von **28** nicht weiter verfolgt.



Verbindung	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ausbeute
28	CH ₃	Ph	Ph	BOC	65%
29	CH ₃	Et	Et	BOC	67%
30	CH ₃	Et	Et	H	65%
32	TBS	Et	Et	H	81%

Tab. 9: Übersicht über die dargestellten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten 9-Aminophenanthrenderivate

2.2.1.1. Benzanellierung

Präparativ erfolgten die Umsetzungen wie unter C.1.2.1.1 für die Naphthylaminkomplexe beschrieben. Lösungen von **27** in Konzentrationen von 0,4-0,5M in CH_2Cl_2 wurden in Gegenwart von 5 eq. 3-Hexin bzw. 3 eq. Tolan bei 55°C refluxiert, bis im IR die Banden des Eduktcarbenkomplexes nicht mehr detektiert werden konnten. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen sauberer, als es bei den Synthesen zu den Naphtylamin-Komplexen zu beobachten war; die häufig infolge der Zersetzung der gebildeten Tricarbonylchrom-Komplexe unter diesen Reaktionsbedingungen anwachsende Bande bei 1980 cm^{-1} konnte nahezu nicht beobachtet werden.

Die BOC-Schützung des Carbenkomplexes **27** unterbindet auch in diesen Reaktionen die Bildung von Fünfringderivaten; es können ausschließlich Phenanthrene als Produkt isoliert werden, wobei aber bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung kleinere, der Produktfraktion folgende Fraktionen, nicht isoliert und charakterisiert wurden, wodurch die Bildung von indenanalogen Produkten nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Die Phenanthrenderivate wurden aber in allen Fällen als Hauptprodukt der Umsetzungen isoliert.

2.2.1.2. BOC-Entschützung

Die Entschützung von **29** zu **30** wurde mittels Trifluoressigsäure/NEt₃ sowie mittels TMSOTf/TBAF durchgeführt (vgl. 1.2.1.2). Wie bereits bei den Naphthylaminkomplexen konnte auch in diesem Fall festgestellt werden, daß die Entschützung mit TMSOTf unter milderer Bedingungen verläuft, da das instabile N-protonierte Ammoniumintermediat nicht durchlaufen wird, sondern stattdessen der Weg über eine labile Silylcarbamat-Zwischenstufe beschritten werden kann. Man erhält **30** in diesem Fall in 65% Ausbeute, unter Verwendung von TFA/NEt₃ lagen die Ausbeuten im Bereich von 30%.

2.2.2. IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der BOC-geschützten Verbindungen **28** und **29** zeigen die für einen Tricarbonylchromarenkomplex typischen Bandenmuster mit einer scharfen A₁-Bande bei 1961 cm⁻¹ in beiden Fällen und einer schwächeren E-Bande, deren Entartung in Et₂O aufgehoben wird. Man findet hierfür zwei Absorptionen bei 1901 cm⁻¹ und 1886 cm⁻¹ im Falle von **28**, bedingt durch den induktiv elektronenziehenden Effekt der Phenylliganden etwas hypsochrom verschoben zu den Absorptionen von **29** bei 1896 cm⁻¹ und 1884 cm⁻¹ (Tab. 10). Die Phenanthrenkomplexe absorbieren damit nahezu identisch zu den Naphthylaminverbindungen, was den Schluß zuläßt, daß die Donoreigenschaften der beteiligten aromatischen Liganden in beiden Systemen vergleichbar sind.

Verbindung ^a	A ₁ [cm ⁻¹]	E [cm ⁻¹]	
28	1961	1901	1886
29	1961	1896	1884
30	1951	1884	1868
32	1947	1878	1864

^aalle Spektren gemessen in Et₂O

Tab. 10: IR-Absorptionen der geschützten Komplexe **28/29** und der entschützten Komplexe **30/32**

Die IR-Banden der entschützten Komplexe sind infolge des elektronenreicheren Chromatoms bathochrom verschoben, zeigen aber wiederum verglichen mit den Naphthylaminderivaten nahezu identische Wellenzahlen für die Absorptionen.

2.2.3. NMR-Spektroskopie

2.2.3.1. NMR-Spektren der BOC-geschützten Verbindungen **28**, **29** und **29-OL**⁹⁸

Die NMR-Spektren der Verbindungen **28** und **29** zeigen einen doppelten Signalsatz für die aromatischen Protonen an C-5, C-6, C-7, C-8 und C-10 sowie für das Singulett der Aminomethylgruppe, der aus der Bildung zweier, mittels Säulenchromatographie nicht separierbarer Diastereomere resultiert. Bedingt durch die gehinderte Rotation des BOC-geschützten Amins um die C_{aren}-N-Verbindungsachse, die schon in den Spektren von **26** und **27** zu einer Aufweitung des Signals der *tert.*-Butylprotonen führte, kann das Tricarbonylchrom-Komplexfragment *syn* wie *anti* zur nahezu orthogonalständigen BOC-Schutzgruppe komplexiert werden, was zur Bildung von Diastereomeren führt. Da in diesen eine Rotation der Ethoxy-, Methoxy- und Ethylprotonen weiterhin möglich ist, erscheinen diese im Gegensatz zu den starr fixierten Protonen an C-5 bis C-8, C-10 und den Aminomethylprotonen weiterhin isochron.

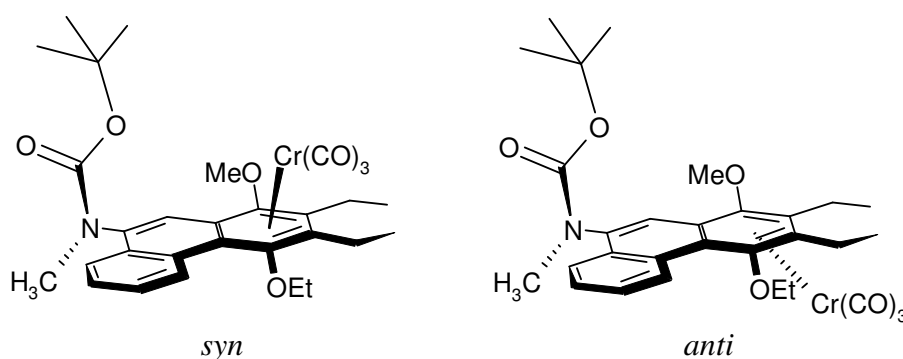
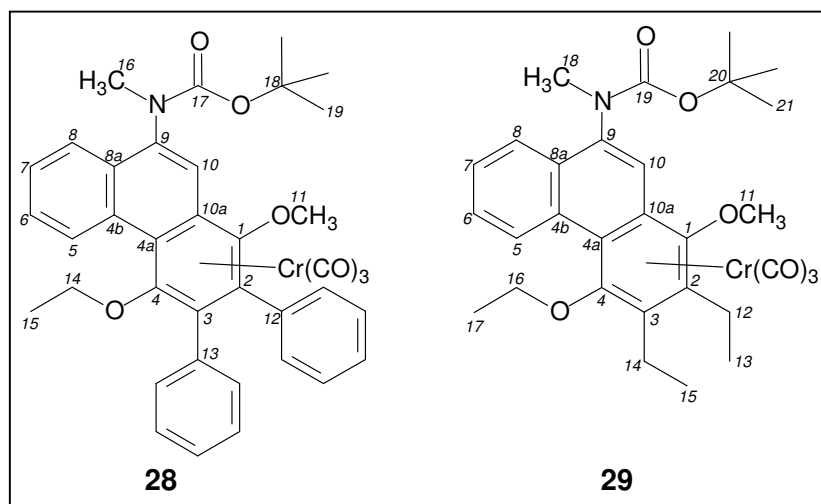


Abb. 23: Diastereomere Cr(CO)₃-Komplexe infolge einer gehinderten Rotation um die C_{aren}-N-Achse

Das Spektrum von **29-OL**, das durch Dekomplexierung von **29** in Acetonitril bei 90°C in quantitativer Ausbeute erhalten werden kann, zeigt einen einfachen Signalsatz für alle Protonen neben einem breiten Signal der *tert.*-Butylprotonen, was die Abhängigkeit dieses Phänomens vom Chromkomplexfragment und damit die Existenz von Diastereomeren bestätigt. Es handelt sich folglich nicht um einen Effekt, der auf die eingeschränkte Rotation um die amidische C-N-Bindung mit partiellem Doppelbindungscharakter zurückzuführen ist, und somit eine E/Z-Isomerisierung zur Folge hätte, was die naheliegende Vermutung wäre.

⁹⁸ Die Numerierung zu **29-OL** entspricht derjenigen zu **29**.

Das ^1H -NMR der geschützten Verbindungen zeigt als Signal bei tiefstem Feld das Doppeldublett von H-5 um 9,5 ppm, welches in den Spektren von **28** und **29** wie erwähnt doppelt erscheint. Diese signifikante Tieffeldverschiebung ist typisch für 4-substituierte Phenanthrene und wurde lange auf einen Anisotropieeffekt des Substituenten an C-4 zurückgeführt; neuere Arbeiten deuten hingegen auf einen sterischen Effekt hin.⁹⁹ Im Spektrum von **28** finden sich zwischen 7,9 ppm und 7,0 ppm die Signale der aromatischen Protonen als nichtauflösbares Multipllett. Verbindung **29** erlaubt hier die Zuordnung zu einem Multipllett von H-6, H-7 und H-8 zwischen 7,84 ppm und 7,66 ppm sowie einem Singulett bei 7,45 ppm für H-10 und einem breiten Signal bei 7,40 ppm für H-10 des zweiten Diastereomers. Das Spektrum von **29-OL** zeigt für H-10 ein stärker tieffeldverschobenes, durch ein weiteres Signal überlagertes Singulett bei 7,83 ppm, was den Einfluß des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments auf dieses Proton in **28** und **29** aufzeigt. Um 3,9 ppm findet sich ein intensives Singulett der Methoxyprotonen; bedingt durch den bereits zu **12** diskutierten Anisotropieeffekt des Phenylrings an C-2 ist das Signal im Spektrum von **28** mit 3,48 ppm zu hohem Feld verschoben. Die Methylenprotonen der Ethoxygruppe an C-4 zeigen Resonanz um 3,85 ppm für **29** und **29-OL** sowie in **28** ebenfalls hochfeldverschoben zwischen 3,70 ppm und 3,75 ppm. Um 3,3 ppm finden sich bei **28** und **29** zwei Singuletts für die beiden N-Methylsubstituenten der beiden Diastereomeren, im Spektrum von **29-OL** koaleszieren sie zu einem Signal bei 3,33 ppm. Zwischen 2,91 ppm und 2,58 ppm findet sich im Spektrum von **29** eine Multipllettstruktur der diastereotopen Methylenprotonen der Ethylgruppen an C-2 und C-3. Im Spektrum von **29-OL** erscheinen sie hingegen als zwei einfache Quartetts bei 2,84 ppm und 2,82 ppm, da sie durch das Fehlen des Tricarbonylchromfragments nicht weiter diastereotop sind. Im Spektrum von **28** findet sich im aliphatischen Bereich bei 1,18 ppm ein Tripllett der Methylprotonen des Ethoxysubstituenten an C-4; die Spektren von **29** und **29-OL** zeigen das Tripllett bedingt durch den fehlenden Anisotropieeffekt des Phenylrings an C-2 um



⁹⁹ E. Kleinpeter, S. Klod, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2231.

1,50 ppm neben den beiden Methyltripletts der Ethylsubstituenten an C-2 und C-3 um 1,30 ppm. Überlagert werden die Signale von einem breiten Multipllett der *tert.*-Butylprotonen aus der BOC-Schutzgruppe.

Das ^{13}C -NMR der Verbindungen **28** und **29** sind aufgrund des doppelten Signalsatzes unübersichtlich aber durch Vergleich mit **29-OL** gut zuzuordnen. Um 233 ppm finden sich zwei Signale, die den Carbonylliganden des Metallfragments in den beiden Diastereomeren zuzuordnen sind. Um 155 ppm folgt das Signal des amidischen Carbonyl-C der BOC-Schutzgruppe, bei **28** und **29** ebenfalls verdoppelt, gefolgt vom zufällig isochron vorliegenden amidsubstituierten C-9 um 142 ppm (**29-OL**: 138,8 ppm). Bedingt durch den fehlenden Hochfeldshift des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments in **29-OL** finden sich um 151 ppm die Signale der phenolischen C-1 und C-4, die in den Spektren von **28** und **29** um 130 ppm Resonanz zeigen. Über das DEPT können im aromatischen Bereich die Signale der unsubstituierten Ring-C von C-2, C-3 und den Brückenatomen unterschieden werden. Deutlich ist hierbei wieder die abschirmende Wirkung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments zu erkennen, da C-2, C-3 sowie C-4a und C-8a in den Spektren von **28** und **29** zwischen 94 ppm und 110 ppm Resonanz zeigen, wohingegen sie bei **29-OL** im aromatischen Bereich zwischen 120 ppm und 140 ppm zu finden sind.

Das quartäre C-Atom der *tert.*-Butylgruppe findet sich in allen Spektren um 80 ppm, gefolgt vom sekundären Methylen-C des Ethoxysubstituenten um 69 ppm und dem C-11 um 63 ppm. Die aminogebundene Methylgruppe zeigt Resonanz um 37 ppm. Im aliphatischen Bereich des Spektrums findet sich um 28 ppm das Signal der *tert.*-Butyl- CH_3 der BOC-Schutzgruppe, gefolgt von den Methylenatomen der Ethylsubstituenten an C-2 und C-3 um 20,5 ppm im Falle von **29** und **29-OL**. Den Abschluß des Spektrum bilden die Methylsignale der Ethylsubstituenten bei **29** und **29-OL** sowie der Ethoxyfunktion für alle drei Verbindungen zwischen 15 ppm und 16 ppm.

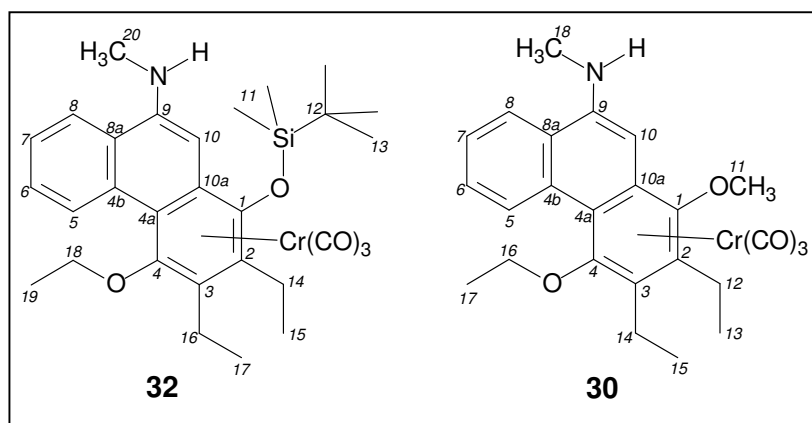
2.2.3.2. NMR-Spektren der entschützten Verbindungen **30**, **30-OL**¹⁰⁰ und **32**

Durch die Entschützung der Aminofunktion wird die Rotation um die $\text{C}_{\text{aren}}\text{-N}$ -Achse wieder ermöglicht, wodurch aus den zwei ursprünglich vorliegenden Diastereomeren Enantiomere werden, die im NMR einen einfachen Signalsatz zeigen. Dies belegt zweifelsfrei den

¹⁰⁰ Die Numerierung zu **30-OL** entspricht derjenigen von **30**.

Ursprung dieses Phänomens in der Präsenz der BOC-Schutzgruppe und des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments und damit die Schlußfolgerungen aus der vorangegangenen Diskussion.

Weiterhin zeigt sich in den



Spektren von **30** und **32** eine deutliche Hochfeldverschiebung des Signals von H-10, was die Vermutung zuläßt, daß analog zu den beobachteten Resultaten bei der Entschützung der Naphthalene, bereits eine Wanderung auf den mittleren Ring des Phenanthrensystems erfolgt sein könnte. Um dies zu überprüfen, wurde **30** bei 90°C in Acetonitril dekomplexiert und das Spektrum des organischen Liganden **30-OL** zum Vergleich herangezogen. Dabei zeigte sich auch in dieser Verbindung ein deutlicher Hochfeldshift von H-10, so daß es sich hierbei um einen Anisotropieeffekt des benachbarten Aminosubstituenten zu handeln scheint (Abb. 24).

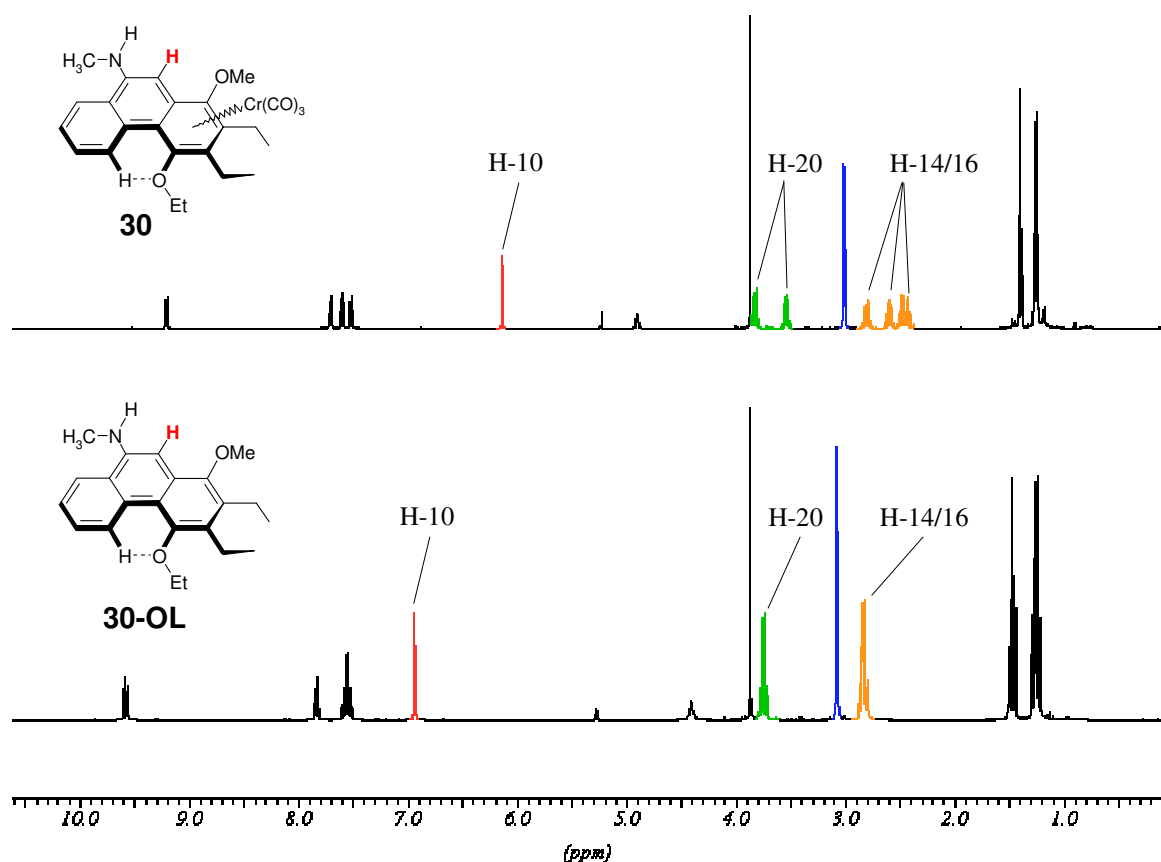


Abb. 24: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **30** und **30-OL**

Als Signal kleinster Abschirmung findet sich erneut H-5 mit δ -Werten um 9,3 ppm bzw. 9,6 ppm bei **30-OL**. Im aromatischen Bereich können die drei Signale der Protonen H-6 (um 7,7 ppm), H-7 (um 7,6 ppm) und H-8 (um 7,8 ppm) anhand ihrer Kopplungsmuster eindeutig zugeordnet werden. H-10 folgt in allen Fällen stark hochfeldverschoben um 6,3 ppm (**30-OL**: 6,9 ppm). Das Aminoproton zeigt ein breites Quartett mit einer aufgelösten 5 Hz-Kopplung zum N-Methylsubstituenten um 4,9 ppm (**30-OL**: 4,5 ppm). **30** und **30-OL** zeigen den Methoxysubstituenten als intensives Singulett bei 3,9 ppm. In den Spektren der tricarbonylchromkomplexierten Verbindungen **30** und **32** finden sich bei 3,8 ppm und 3,5 ppm zwei Dublett/Quartett-Signale der diastereotopen Methylenprotonen der Ethoxyfunktion, im Spektrum von **30-OL** erscheinen diese durch das Fehlen der planaren Chiralität isochron als Quartett bei 3,78 ppm (Abb. 24). Der N-Methylsubstituent erwidert die Kopplung zum Aminoproton mit einem 5 Hz-Dublett um 3,1 ppm. Die ebenfalls in **30** und **32** diastereotopen Methylenprotonen der Ethylsubstituenten an C-2 und C-3 führen zu vier Dublett/Quartett-Signalen zwischen 2,4 ppm und 2,9 ppm. **30-OL** zeigt hier erneut nur zwei Quartetts der isochronen Protonen bei 2,87 ppm (Abb. 24). Im aliphatischen Bereich des Spektrums findet sich für alle Verbindungen das Triplett der Ethoxymethylprotonen um 1,5 ppm und die beiden Triplets der ethylischen Methylprotonen um 1,3 ppm. Verbindung **32** zeigt hier zusätzlich das starke Singulett der *tert.*-Butylprotonen der TBS-Gruppe bei 1,14 ppm neben den beiden Singulets der silylgebundenen Methylgruppen bei typisch hohem Feld (um 0,5 ppm).

Das ^{13}C -NMR wird angeführt vom Carbonylsignal des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments um 235 ppm. Um 147 ppm findet sich in den Spektren von **30** und **32** das aminofunktionalisierte C-9, **30-OL** zeigt dies bedingt durch den fehlenden Elektronenzug des Chromfragments bei 142 ppm. Die phenolischen C-1 und C-4 zeigen Resonanz um 140 ppm und 133 ppm und sind durch das an diesen Ring koordinierende Metallfragment wiederum deutlich hochfeldverschoben, wie ein Vergleich zu **30-OL** aufzeigt (C-1: 151,9 ppm; C-4: 149,2 ppm). Die unsubstituierten C-5 bis C-8 können über das DEPT, aber auch durch ihre Intensität von den substituierten C-2, C-3 und den verbrückenden Ringatomen unterschieden werden. C-10 erscheint mit δ -Werten von 88,3 ppm (**30**) bis 95,9 ppm (**30-OL**) deutlich entschirmt, C-10a findet sich bedingt durch das Chromfragment in **30** und **32** deutlich hochfeldverschoben um 84 ppm, **30-OL** zeigt C-10a bei 125,7 ppm. Die Substituenten zeigen sich mit den über das DEPT eindeutig identifizierbaren sekundären Ethoxymethylensignal um 70 ppm und die N-gebundene Methylgruppe findet sich um 31 ppm. Die Methylen-C (nach DEPT) der Ethylsubstituenten

zeigen Resonanz um 20 ppm, die ethylischen Methylgruppen zeigen zusammen mit der Methylgruppe des Ethoxysubstituenten drei Signale zwischen 14 ppm und 17 ppm. Im Spektrum von **32** findet sich zusätzlich das primäre Signal von C-13 bei 26,1 ppm neben dem quartären C-12 bei 19,0 ppm. Die silylgebundenen Methylgruppen sind auch im ^{13}C -NMR deutlich hochfeldverschoben und erscheinen bei $-1,2$ ppm und $-3,1$ ppm.

2.2.4. Massenspektrometrie

2.2.4.1. Massenspektren der BOC-geschützten Verbindungen **28**, **29** und **29-OL**

Die Massenspektren aller drei Verbindungen lösen den Molekülionenpeak auf. Nachfolgend findet sich in den Spektren der chromkomplexierten Verbindungen **28** und **29** der sukzessive Verlust der drei Carbonylliganden ($M^+ - 28$ au; $M^+ - 56$ au; $M^+ - 84$ au), gefolgt vom vollständigen Metallverlust ($M^+ - 136$ au). Hieran schließt sich der Verlust einer Isobuten-Einheit (-56 au) aus der BOC-Schutzgruppe an, was im Fall von **29-OL** den ersten Zerfallsschritt darstellt und hier auch zum Basispeak führt. Nachfolgend wird der Verlust einer Ethylgruppe (-29 au) sowie eine alternative Abspaltung von CO_2 (-44 au) unter Kompletterverlust der BOC-Schutzgruppe beobachtet, was in den Spektren von **28** und **29** zum Basispeak führt.

Die hochaufgelöste Masse korrespondiert in allen Fällen mit den nach den Summenformeln berechneten exakten Massen, was eine eindeutige Identifizierung der Verbindungen erlaubt.

2.2.4.2. Massenspektren der entschützten Verbindungen **30**, **30-OL** und **32**

Der Molekülionenpeak der Verbindungen **30**, **32** und **30-OL** wird in allen Spektren aufgelöst. In den Spektren der Metallkomplexe **30** und **32** findet sich als Primärzerfall der sukzessive Verlust der drei Carbonylliganden, was bei **32** zum Basispeak bei $m/z = 489$ au führt. Im Spektrum von **30** wird dieser durch das Molekülfragment des organischen Liganden nach vollständigem Verlust des Metallfragments bei $m/z = 337$ au gebildet. Analog wird der Basispeak im Spektrum des dekomplexierten **30-OL** durch den Molekülionenpeak dargestellt. Die hochaufgelöste Masse kann in allen Fällen der berechneten Summenformel zugeordnet werden.

2.2.5. Röntgenstrukturen der Verbindungen 28, 29, 30 und 32

2.2.5.1. Röntgenstrukturanalyse zu 28

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer Lösung von **28** in Diethylether konnten bei -20°C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orangerote, triklin Kristalle der Raumgruppe P-1 (No.2) erhalten werden (Abb. 25).

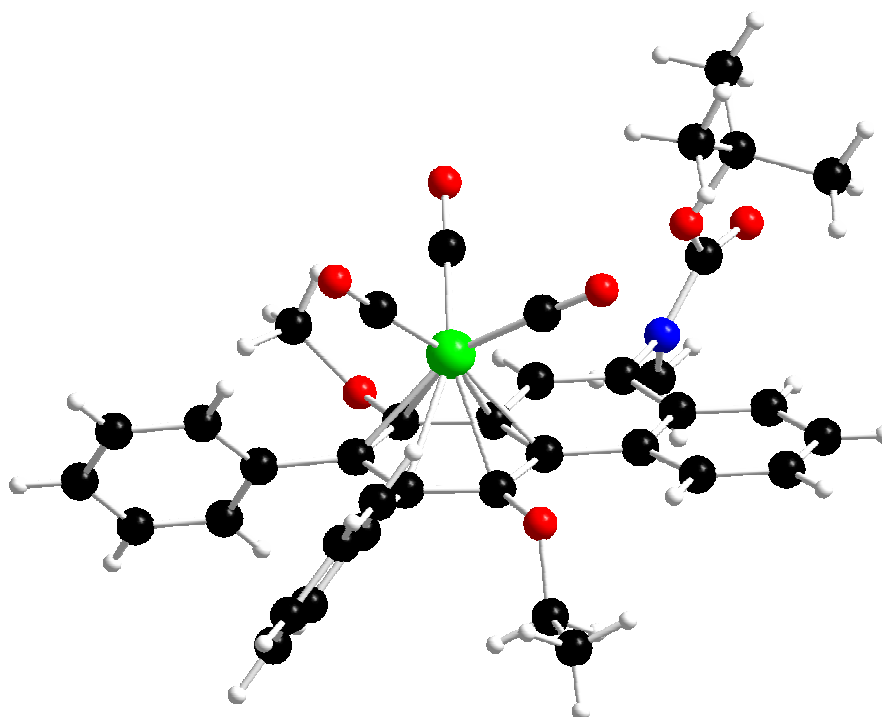


Abb. 25: Molekülstruktur des BOC-geschützten Tricarbonylchromkomplexes **28**

Das Chromkomplexfragment ist etwas in Richtung auf die Ringperipherie hin verschoben, die Abstände zu den Brückenatomen sind verlängert. Die CO-Liganden nehmen eine gestaffelte Anordnung bezüglich der Ringatome ein, wobei ein CO-Ligand zwischen den beiden Ringebenen der Phenylsubstituenten an C2 und C3 ausgerichtet wird, die aus sterischen Gründen Interplanarwinkel von $67,66(1)^{\circ}$ (Ph-C2) und $59,56(1)^{\circ}$ (Ph-C3) zur Ebene des Phenanthrensystems einnehmen. Das Stickstoffatom ist trigonal planar hybridisiert und der Torsionswinkel bezüglich der amidischen Bindungsebene beträgt etwa 70° zur Ebene des Phenanthrens, wodurch auch in diesem Fall, wie in den analogen Naphthalenderivaten, keine Überlappung des freien Elektronenpaares mit dem Ringelektronensystem zu erwarten ist. Das Phenanthrensystem weist nahezu keine Helizität auf, es findet sich nur ein geringer Helicalwinkel von $1,16(1)^{\circ}$. Der N9-C9-Abstand beträgt $1.428(2)\text{\AA}$.

2.2.5.2. Röntgenstrukturanalyse zu 29

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer Lösung von **29** in Dichlormethan bei -20°C konnten orangerote, triklone Kristalle der Raumgruppe P-1 (No.2) erhalten werden, die allerdings noch Lösungsmittel enthielten (Abb. 26).

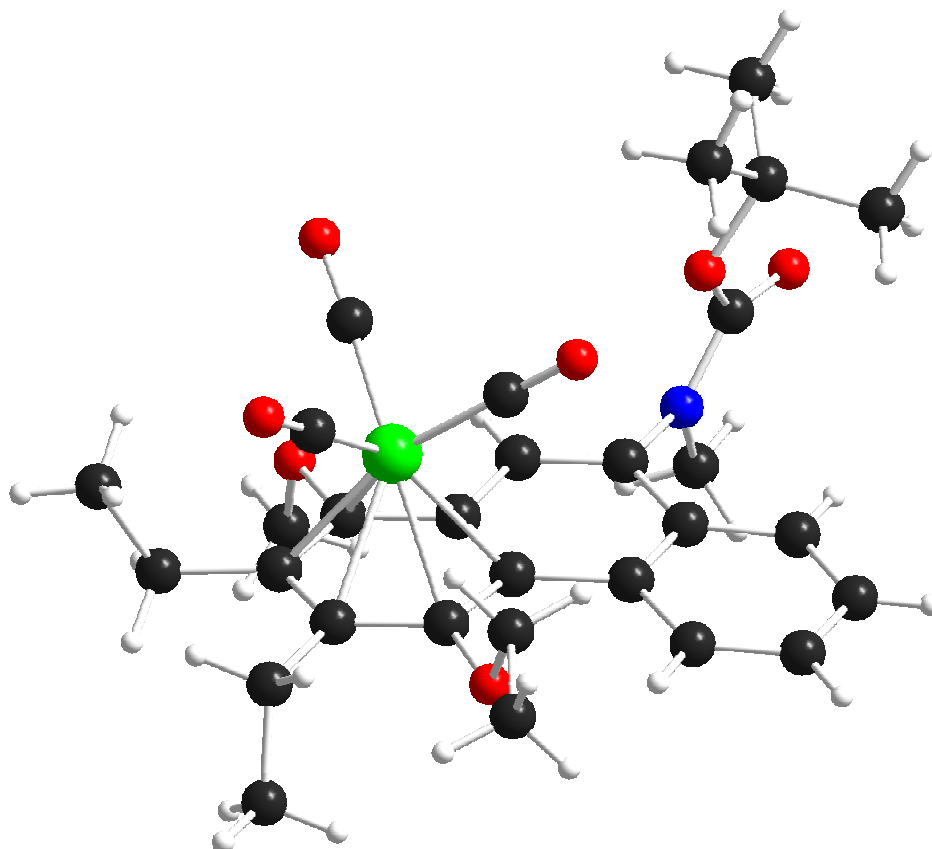


Abb. 26: Molekülstruktur des BOC-geschützten Tricarbonylchromkomplexes **29**

Auch in dieser Verbindung findet man eine leichte Translokation des Chromfragments hin zur Ringperipherie. Deutlich erkennbar weisen die Liganden an C2 und C4 in den durch das Chromfragment belegten Raum oberhalb der Ringebene, was zu einer erhöhten Wechselwirkung und infolgedessen zu einer nahezu ekliptischen Ausrichtung der CO-Liganden mit den Ringatomen C1, C3 und C4a führt. Das Stickstoffatom ist leicht pyramidalisiert und bildet einen Interplanarwinkel zwischen der amidischen Bindungsebene und der Ringebene des Phenanthrensystems von etwa 83° aus. Die BOC-Gruppe steht wie in **28** *syn* bezüglich des Chromfragments und auch **29** weist nahezu keine Helizität auf, es findet sich ein Helicalwinkel von $6,57(0)^{\circ}$. Der N9-C9-Abstand beträgt $1.432(1)\text{\AA}$ und ist damit jenem in **28** wie auch jenen in den entsprechend BOC-geschützten Naphthylaminderivaten vergleichbar.

2.2.5.3. Röntgenstrukturanalyse zu **30**

Aus einer etherischen Lösung von **30** fielen durch langsames Entweichen des Lösungsmittels bei -20°C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orangefarbene, triklin Kristalle der Raumgruppe P-1 (No.2) (Abb. 27).

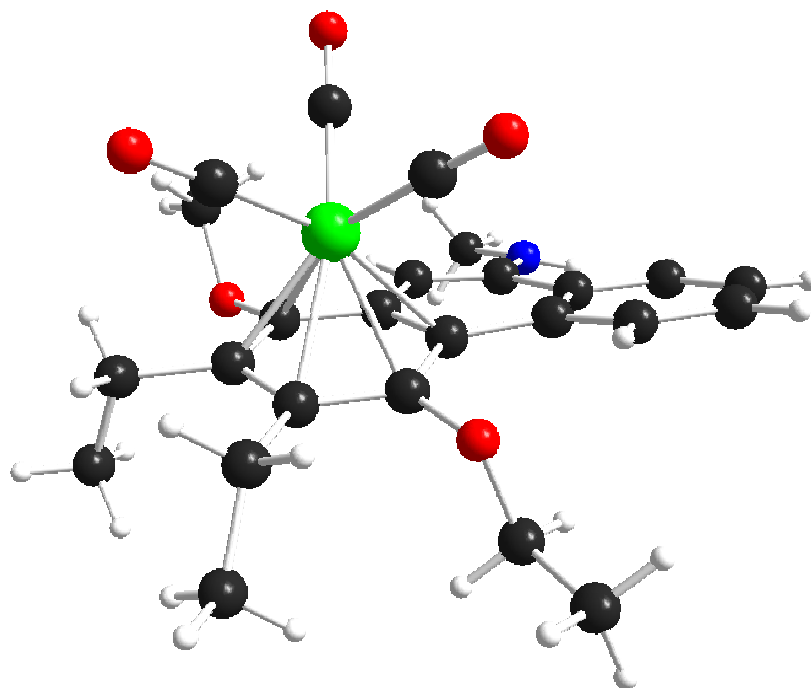


Abb. 27: Molekülstruktur des entschützten Tricarbonylchromkomplexes **30**

Die durchschnittlichen Bindungsabstände des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments von den aromatischen Ringatomen betragen für C1 bis C4 etwa $2,23\text{\AA}$, der Abstand zu C-10a ist mit $2,259(4)\text{\AA}$ etwas verlängert. Bedingt durch die in diesem Molekül deutlich ausgeprägte Helizität des Phenanthrengrundgerüsts von $16,17(0)^{\circ}$ ist C4a etwas auf das Chromatom hin ausgerichtet, wodurch sich der Cr-C-Abstand dieses Brückenatoms auf $2,347(1)\text{\AA}$ verkürzt. Der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rotor steht verzerrt gestaffelt auf der Ringebene des komplexierten Rings, die Abstände zu den Ringatomen C2, C4 und C10a sind deutlich kürzer als zu den Atomen C1, C3 und C-4. Das Stickstoffatom ist pyramidalisiert und steht nahezu ideal parallel zur Ringebene des Phenanthrens; der N6-C6-Abstand beträgt $1,360(1)\text{\AA}$ und ist damit deutlich kürzer als in **28** und **29**, was deutlich die innerhalb der entschützten Verbindung mögliche Überlappung des freien Elektronenpaares des N-Atoms mit dem π -Elektronensystem des Phenanthrens aufzeigt. Die im Gegensatz zur geschützten Verbindung **28** in **30** beobachtete helicale Verzerrung des Phenanthrens muß auf den freien N-Donor zurückgeführt werden, da die sterischen Wechselwirkung innerhalb des Moleküls durch das Fehlen der BOC-Gruppe eher vermindert worden sein sollten.

2.2.5.4. Röntgenstrukturanalyse zu 32

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels konnten bei -20°C aus einer Lösung von **32** in Diethylether orangefarbene, triklin Kristalle der Raumgruppe P-1 (No. 2) erhalten werden (Abb. 28).

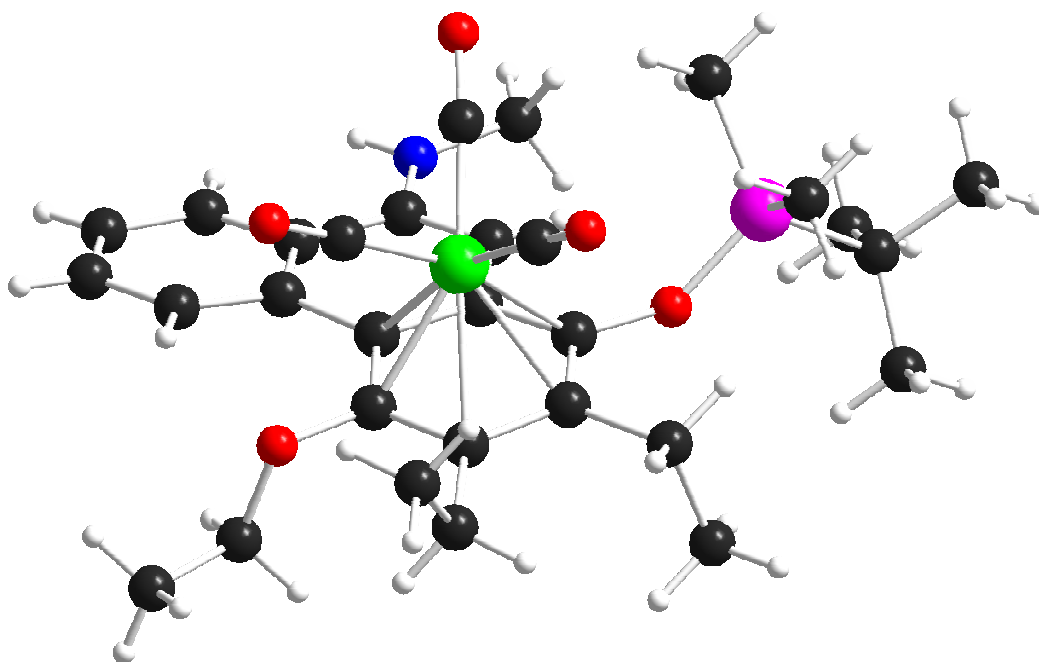


Abb. 28: Molekülstruktur des Tricarbonylchromkomplexes **32**

Durch den sterischen Anspruch der TBS-Schutzgruppe an C1 ist das Chromfragment in Richtung auf C4 verschoben. Der Abstand Cr-C1 ist mit $2,288(1)\text{\AA}$ deutlich länger als der durchschnittliche Abstand zu C2 und C3 ($2,255\text{\AA}$), der Abstand Cr-C4 ist mit $2,198(3)\text{\AA}$ deutlich verkürzt. Zudem ist das Chromfragment in Richtung auf die Ringperipherie verschoben und die Abstände zu den Brückenatomen sind wiederum vergrößert (C4a-Cr $2,264(2)\text{\AA}$; C10a-Cr $2,360(2)\text{\AA}$), wobei durch die ausgeprägte Helizität des Phenanthrens C4a in Richtung auf das Chromatom gedreht wird, was eine Verkürzung des Abstands zur Folge hat. Zwei der CO-Liganden stehen ideal ekliptisch über C4 und C10a, wohingegen der dritte Ligand bedingt durch die sterische Wechselwirkung mit der TBS-Gruppe den Winkel aufweitet und über C2 hinaus in Richtung auf C3 gedrückt wird.

Das Stickstoffatom ist nahezu nicht pyramidalisiert, der Aminosubstituent steht ideal parallel zur aromatischen Ringebene, der N9-C9-Abstand beträgt $1,363(2)\text{\AA}$. Die Helizität des Moleküls ist mit $12,53(0)^{\circ}$ geringer als in **30**, aber dennoch deutlich ausgeprägt.

2.3. Umlagerungsverhalten

2.3.1. Umlagerungsversuche der geschützten Verbindungen

Analog zu den Ergebnissen der Umlagerungsversuche der geschützten Naphthalensysteme unter C.1.3.1 konnte auch für den Fall der geschützten Phenanthrenverbindungen **28** und **29** keine Umlagerung beobachtet werden. In allen Fällen wurde ausschließlich das Edukt zurückgewonnen oder das Erwärmen in Lösung führte zur Zersetzung der Verbindungen.

Lösungsmittel	T [°C]	t [min]	Ergebnis
CH ₂ Cl ₂	55	60	—
— " —	65	60	—
CCl ₄	80	60	—

Tab. 11: Reaktionsbedingungen für die Umlagerung der geschützten Komplexe **28** und **29**

2.3.2. Umlagerungsversuche in Lösung

In Analogie zu den durchgeführten Umlagerungen der Naphthalensysteme (C.1.2.5.1) wurde versucht, die freien Aminophenanthrensysteme einer haptotropen Umlagerung des Chromfragments entlang der Ringebene zu unterziehen. Hierzu wurden Lösungen von **30** und **32** in verschiedenen, für die intramolekulare haptotrope Umlagerung geeigneten Lösungsmitteln über mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur gehalten und die Lösungen dabei mittels DC-Chromatographie, IR- und teilweise NMR-Spektroskopie untersucht.

Hierbei zeigte sich dann, daß in allen untersuchten Lösungsmitteln bei Temperaturen bis zur Zersetzungstemperatur der Substanzen mittels der verwendeten analytischen Sonden keine Umlagerung detektiert werden konnte (Tab. 12). Auch die NMR-Analyse der nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhaltenen Verbindungen zeigte auf, daß ausschließlich das Edukt zurückgewonnen werden konnte.

Tab. 12: Versuche zur Umlagerung von Verbindung **30** und **32**

Lösungsmittel	T [°C]	t [min]	Ergebnis
CH ₂ Cl ₂	45	60	—
— " —	55	60	—
— " —	60	60	—
— " —	65	240	—
CCl ₄	80	60	—
TBME	70	240	—
d ⁶ -DMSO ^a	85	130	—
1,1,2,2-TCE	110	15	Zersetzung
— " —	125	5	Zersetzung

^aNMR-Experiment

Da entsprechende Umlagerungen in 9-substituierten Phenanthrenderivaten allerdings bekannt sind¹⁰¹, kann ausgeschlossen werden, daß die am hydrochinoiden Ring komplexierten Systeme das thermodynamisch stabile Komplexisomer darstellen und die Umlagerung aus diesem Grunde nicht erfolgt. Hingegen konnte in der vorgenannten Arbeit gezeigt werden, daß elektronegative Substituenten wie Br oder F an C-9 die Umlagerungsgeschwindigkeit und die Ausbeuten an umgelagerter Verbindung drastisch verringern, was auch im vorliegenden Fall durch den stark elektronegativen Stickstoffsubstituenten eine mögliche Begründung sein könnte¹⁰². Höhere Reaktionstemperaturen führten in den vorgenannten Fällen zu besseren Ausbeuten, so daß im folgenden versucht wurde, die Umlagerung unter schärferen Bedingungen durchzuführen.

2.3.3. Umlagerungsversuche in der Schmelze

Da in der Literatur ein Beispiel für die Umlagerung eines tricarbonylchromkomplexierten Fluoranthens bei 190°C in der Schmelze bekannt ist¹⁰³, wurde versucht, diese Bedingungen auch auf die eigenen Systeme anzuwenden. Hierzu wurden Proben von **30** und **32** in einem kleinen Schlenkrohr unter Hochvakuumbedingungen im Ölbad bei Temperaturen von

¹⁰¹ J. Stendel jr., *Dissertation*, Universität Bonn, **2004**.

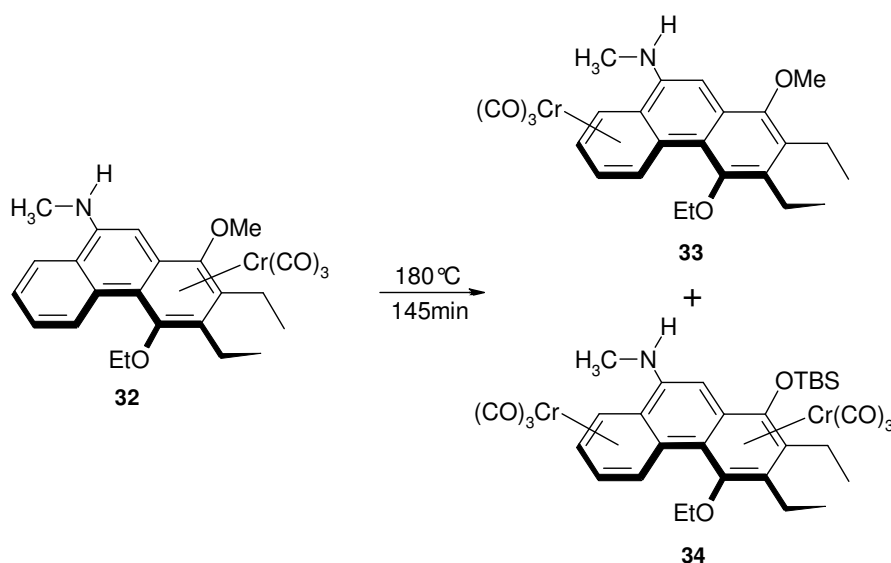
¹⁰² hierbei wurde eine mögliche Destabilisierung des für die Umlagerung notwendigen Übergangszustandes diskutiert; s. auch Lit. ¹⁰⁴

¹⁰³ Y. Oprunenko, S. Malyugina, A. Vasil'ko, K. Lyssenko, C. Elschenbroich, K. Harms, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 208.

180°C (**32**) bzw. 195°C (**30**) aufgeschmolzen und bei dieser Temperatur mehrere Stunden gehalten. Die Schmelze wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt, wobei das umgelagerte Komplexisomer dann isoliert werden konnte. Es zeigte sich, daß die Reaktionsbedingungen durch die strikte Abwesenheit von Sauerstoff im Hochvakuum sehr schonend waren; die umgelagerten Verbindungen konnten neben den Edukten in guten Gesamtausbeuten isoliert werden, die Zersetzung zum freien Liganden fand unter den gegebenen Bedingungen nur in geringem Ausmaß statt.

Bei der Aufarbeitung der Umlagerungsreaktion von **32** zu **33** konnte mit Verbindung **34** als Nebenprodukt allerdings eine Hexacarbonyldichrom-Spezies isoliert werden, deren Bildung durch einen rein intramolekularen Reaktionsverlauf nicht erklärt werden kann. Sie läßt stattdessen auf einen intermolekularen Verlauf der Umlagerung unter diesen Bedingungen ist schließen (Schema 40).

Mechanistisch kann man dies mit der Übertragung eines Tricarbonylchrom-Komplexfragments von einem Molekül auf ein anderes erklären, wobei es zur Dekomplexierung des Donoraromaten kommt. Erfolgt die Übertragung auf einen zuvor bereits dekomplexierten Aromaten, so wird dieser unter Komplexierung des thermodynamisch günstigeren Ringes in einen Tricarbonylchromarenkomplex überführt (hier **33**). Erfolgt allerdings Komplexierung eines bereits tricarbonylchromkomplexierten Phenanthrens **32** oder **33**, so wird unter Komplexierung des zweiten terminalen Rings eine zweifach $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierte Verbindung (hier **34**) gebildet. Im vorliegenden Fall erfolgt die Umlagerung somit zumindest teilweise intermolekular.



Schema 40: Bildung einer Hexacarbonyldichrom-Spezies als Nebenprodukt der thermischen Reaktion von **32**

Die Bildung der Komplexisomere **31** und **33** in hohem Überschuß zeigt zudem auf, daß es sich bei diesen Isomeren um die thermodynamisch stabilen Isomere handelt, die Bildung der Haptotropomere ausgehend von den Komplexen **30** und **32** ist somit thermodynamisch begünstigt. Daß es unter den Standardbedingungen für die haptotrope Umlagerung in Lösung nicht zu einer Isomerisierung kam, deutet darauf hin, daß es sich hierbei um einen kinetisch gehemmten Vorgang handeln muß. Es ist anzunehmen, daß möglicherweise durch den Aminosubstituenten ein notwendiger Übergangszustand unterbunden wird, wie es bereits von Dolg et al. diskutiert wurde¹⁰⁴.

Bedingt durch die Tatsache, daß selbst infolge des vorliegenden intermolekularen Reaktionsverlaufs die am zentralen Ring chromkomplexierte Verbindung nicht isoliert werden konnte, muß diesbezüglich gefolgert werden, daß die Präsenz des Aminosubstituenten an C-9 die Bildung dieser Spezies nicht begünstigt, was Zweifel an der Theorie des postulierten attraktiven Effekts eines Elektronendonorsubstituenten aufwirft. Eine abschließende Diskussion zu diesen Punkten erfolgt unter C.2.5.2.1.

2.3.3.1. IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der Verbindungen **31** und **33** zeigen das für einen Tricarbonylchromarenkomplex typische Bandenmuster mit einer starken A₁-Bande und einer schwächeren E-Bande, deren Entartung infolge der Komplexierung an den aromatischen Liganden teilweise aufgehoben ist. Bedingt durch die geringen isolierten Substanzmengen an **34** wurden weder IR-Messungen für diese Verbindung durchgeführt noch konnte eine Röntgenstruktur erhalten werden, so daß unglücklicherweise auch keine Aussage bezüglich einer *cis*- oder *trans*-Stellung der Metallkomplexfragmente gemacht werden kann.

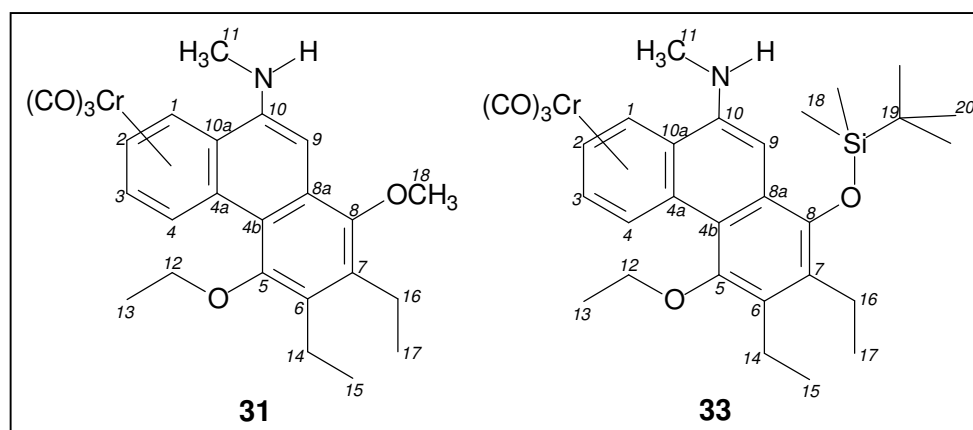
Verbindung ^a	A ₁ [cm ⁻¹]	E [cm ⁻¹]	
31	1965	1899	1891
33	1965	1901	1889

Tab. 13: IR-Spektren der Verbindungen **31** und **33**

^aalle Spektren gemessen in Et₂O

Im Vergleich zu den Komplexisomeren **30** und **32** zeigt sich in den Bandenlagen von **31** und **33** ein deutlich hypsochromer Bandenshift, was sich auch mit den beobachteten Resultaten der Vergleichsliteratur deckt¹⁰¹.

¹⁰⁴ K.H. Dötz, J. Stendel, jr., S. Müller, M. Nieger, S. Ketrat, M. Dolg, *Organometallics* **2005**, 24, 3219.

2.3.3.2. NMR-Spektroskopie von **31** und **33**

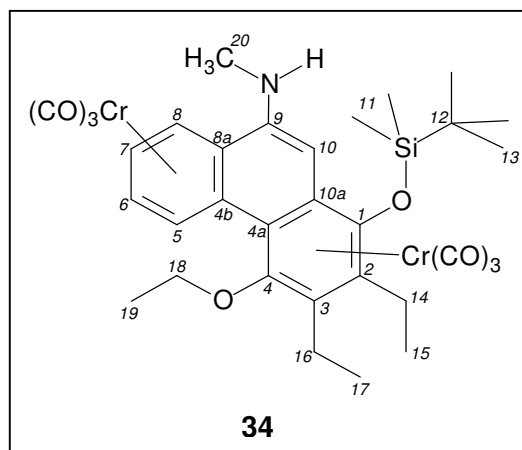
Bedingt durch die Komplexierung des unsubstituierten Rings sind die entsprechenden Protonen H-1 bis H-4 deutlich hochfeldverschoben, sie können anhand ihrer Kopplungskonstanten eindeutig zugeordnet werden. Wiederum mit einer deutlichen Entschirmung im Vergleich zu den verbleibenden Protonen zeigt H-4 Resonanz um 8,0 ppm, H-1 um 5,9 ppm und H-2 und H-3 überlagern sich um 5,6 ppm. H-9 findet sich im Vergleich zu **30** und **32** nahezu unverändert um 6,8 ppm. Das Aminoproton erscheint als breites Quartett um 4,1 ppm, die diastereotopen Ethoxymethylenprotonen zeigen zwei Dublett/Quartett-Signale zwischen 3,7 ppm und 4,0 ppm und für **31** findet sich bei 3,87 ppm das Signal der Methoxygruppe an C-8. Um 3,0 ppm erscheint das Dublett der N-gebundenen Methylgruppe. Zwischen 2,9 ppm und 2,7 ppm zeigen die vier diastereotopen Methylenprotonen der Ethylgruppen an C-6 und C-7 Resonanz. Im aliphatischen Bereich der Spektren finden sich das Triplet der Ethoxymethylprotonen um 1,5 ppm neben den beiden ethylischen Methyl-Tripletts um 1,2 ppm. Die TBS-Gruppe in **33** führt zu einem intensiven Singulett der *tert.*-Butylprotonen bei 1,05 ppm und zwei Singulett der silylgebundenen Methylgruppen bei 0,22 ppm und 0,19 ppm.

Das ^{13}C -NMR zeigt für **31** und **33** bei 233,2 ppm das Carbonylsignal des Metallkomplexfragments. Die phenolischen C-5 und C-8 erscheinen in **31** um 150 ppm, in **33** findet sich das silylsubstituierte C-8 etwas stärker geschirmt bei 144,4 ppm. Es folgen die substituierten Ringatome sowie die Brücken-C zwischen 141 ppm und 105 ppm. C-10 kann über das DEPT als Signal bei 96,4 ppm (**31**) sowie 98,6 ppm (**33**) identifiziert werden. Die Komplexierung des nichtsubstituierten terminalen Rings zeigt sich an der deutlichen Hochfeldverschiebung der Atome C-1 bis C-4, die zwischen 93 ppm und 85 ppm vier Resonanzsignale zeigen und über das DEPT als unsubstituierte Kohlenstoffatome identifiziert

werden können. Das ebenfalls über das DEPT als sekundäres Kohlenstoff zu identifizierende Methylen-C des Ethoxysubstituenten erscheint um 69 ppm, gefolgt von der primären Methoxymethylgruppe bei 61,8 ppm für **31** und der Aminomethylgruppe um 31 ppm. Im aliphatischen Bereich des Spektrums erscheinen um 20 ppm die sekundären Methylen-C der Ethylgruppen an C-6 und C-7 neben den drei ethylischen Methylgruppen um 15 ppm. Die TBS-Gruppe in **33** führt zu einem intensiven Signal der drei C-13 bei 25,9 ppm neben C-12 bei 18,7 ppm. Die silylgebundenen Methylgruppen erscheinen mit –3,0 ppm und –3,1 ppm bei typisch hohem Feld.

2.3.3.3. NMR-Spektroskopie von **34**

Im Fall der zweifach $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten Verbindung **34** erscheinen die Protonen H-5 bis H-8 verglichen mit den entsprechenden Signalen bei **31** und **33** stärker tieffeldverschoben, was auf den durch die Präsenz zweier Metallfragmente stark verringerten Ringstrom zurückzuführen ist. Man findet H-5 bei 7,59 ppm, H-8 bei 5,90 ppm, H-6 bei 5,68 ppm und H-7 bei 5,54 ppm. H-10 erscheint ebenfalls stärker entschirmt bei



6,17 ppm. Die diastereotopen Protonen an C-18 zeigen zwei Dublett/Quartett-Signale bei 4,37 ppm und 3,95 ppm, das Aminoproton ein breites Quartett bei 4,23 ppm und die N-Methylgruppe C-20 ein entsprechendes Dublett bei 3,02 ppm. Zwischen 2,83 ppm und 2,50 ppm erscheint ein Multiplett der Signale der vier diastereotopen Protonen an C-14 und C-16. Neben den drei Triplets der Methylprotonen an C-15 (1,58 ppm), C-17 und C-19 (um 1,3 ppm) findet sich das intensive Resonanzsignal der *tert.*-Butylprotonen bei 1,09 ppm und der beiden silylgebundenen Methylgruppen um 0,4 ppm.

Das ^{13}C -Spektrum von **34** läßt deutlich die doppelte Chromkomplexierung erkennen. Es finden sich zwei Carbonylsignale bei 234,4 ppm und 232,6 ppm, die vergleichbar mit den Signallagen der Komplexisomere **32** (235,6 ppm) und **33** (233,2 ppm) sind. Die Komplexierung des phenolischen Rings zeigt sich an den Signalen zu C-1 und C-4 bei 139,3 ppm und 137,2 ppm sowie von C-2 und C-3 bei 113,0 ppm und 109,3 ppm, mit zu **32** vergleichbaren δ -Werten. Die zusätzliche Komplexierung des unsubstituierten Rings kann an

den Signallagen der im DEPT zu identifizierenden Ringatome C-5 bis C-8 zwischen 93 ppm und 86 ppm erkannt werden, die den δ -Werten von **33** vergleichbar sind. Daß der mittlere Ring unkomplexiert verblieben ist, zeigt sich an den Signalen zu C-9 (143,8 ppm) und C-10 (93,3 ppm), die in ihren δ -Werten nahezu unverändert im Vergleich zu **32** und **33** liegen.

2.3.3.4. *Massenspektrometrie von 31 und 33*

Der Molekülionenpeak kann in den Spektren von **31** und **33** in beiden Fällen aufgelöst werden. Der primäre Zerfallsweg der Verbindungen ist wieder der Verlust der Carbonylliganden vom Metallatom, der Verlust des kompletten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments führt zum Basispeak bei $m/z = 337$ au (**31**) und $m/z = 437$ au (**33**). Weiterhin finden sich im Spektrum von **33** Hinweise auf die TBS-Gruppe durch Verlust der *tert.*-Butylgruppe (Basispeak - 57 au) sowie der kompletten Silyleinheit (Basispeak - 115 au). Die hochaufgelöste Masse des Molekülionenpeaks stimmt in beiden Fällen mit der berechneten Masse nach der Summenformel überein.

2.3.3.5. *Massenspektrometrie von 34*

Das Massenspektrum von **34** löst den Molekülionenpeak bei $m/z = 709$ au auf; auch die hochaufgelöste Masse ist in Übereinstimmung mit der berechneten Summenformel. Es kann der sukzessive Verlust dreier Carbonylliganden gefolgt vom Verlust eines kompletten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments beobachtet werden ($m/z = 573$ au). Nachfolgend verliert das Molekülfragment weitere drei CO-Liganden, was zum Basispeak bei $m/z = 489$ au führt. Der Verlust beider Metallkomplexfragmente kann am Signal des organischen Liganden bei $m/z = 437$ au festgemacht werden.

2.3.3.6. Röntgenstruktur der Verbindung 33

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer Lösung von **33** in Dichlormethan konnten bei -20°C orangerote, monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/n$ (No.14) erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 29).

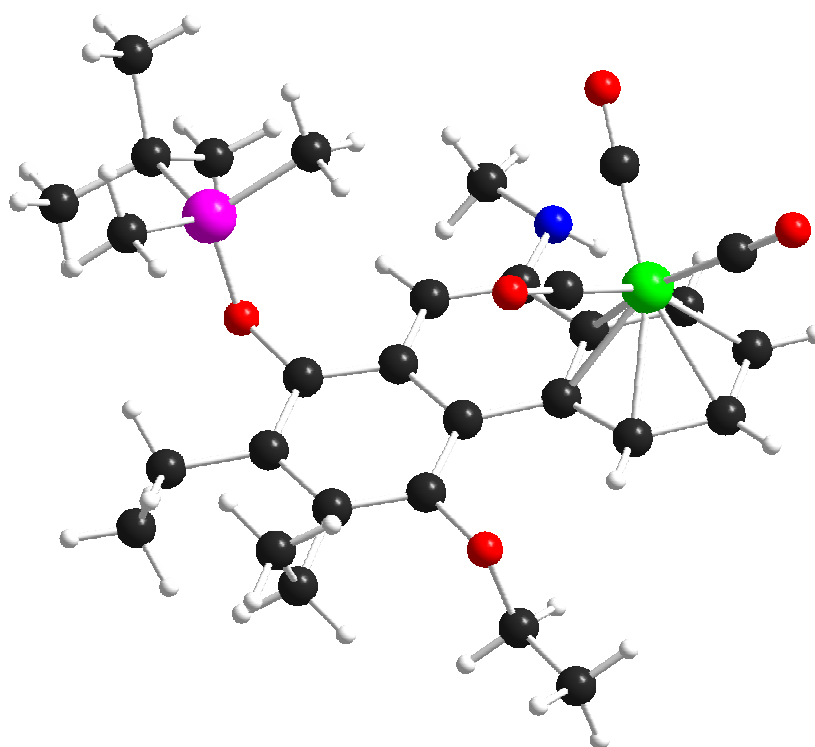


Abb. 29: Molekülstruktur des umgelagerten Komplexisomers **33**

Das Tricarbonylchromkomplexfragment und die TBS-Gruppe finden sich *cis*-ständig zueinander. Das Molekül zeigt eine ausgeprägte Helizität von $10,75(0)^{\circ}$. Der Chromtripod ist von den Brückenatomen C4a und C10a in Richtung auf die Ringperipherie verschoben, was zu einer Verlängerung der Abstände Cr-C4a mit $2,284(0)\text{\AA}$ und Cr-C10a mit $2,270(1)\text{\AA}$ im Vergleich zu den durchschnittlichen $2,20\text{\AA}$ zu C1 bis C4 führt. Das Stickstoffatom ist deutlich pyramidalisiert, und der Aminosubstituent steht um etwa 20° aus der Ebene des aromatischen Rings herausgedreht. Auch C9 ist deutlich aus der Ringebene ausgestellt und wird so vom Chromtripod entfernt. Der N10-C10-Abstand beträgt $1,401(0)\text{\AA}$ und liegt damit betragsmäßig zwischen den BOC-geschützten Verbindungen **28** und **29** und den BOC-entschützten Komplexen **30** und **32**, was auf eine Verringerung der Bindungsordnung schließen lässt.

2.3.4. Umlagerung enantiomerenangereicherter Edukte in der Schmelze

Aus den mechanistischen Überlegungen ergibt sich, daß im Falle einer intermolekularen Umlagerung das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment beide Seiten des enantiotopen Phenanthrensystems komplexieren kann. Unter Bildung beider möglicher Enantiomere kommt es folglich bei Verwendung enantiomerenreiner Edukte zu einer Racemisierung, was den vollständig intermolekularen Verlauf der Umlagerung in der Schmelze beweisen würde.

Um den Grad der Racemisierung und somit den Grad des intermolekularen Reaktionsverlaufs zu bestimmen, wurde die Umlagerung bei 185°C in der Schmelze mit enantiomerenangereichertem Edukt durchgeführt. Die Trennung der beiden Enantiomere von **32** erfolgte über HPLC an einer Chiralpak AD 4,6 x 250 mm Säule mit einem Laufmittelgemisch der Zusammensetzung 95% n-Hexan und 5% Isopropanol bei 7 bar und einer Flußrate von 0,5 ml/min (Abb. 30).

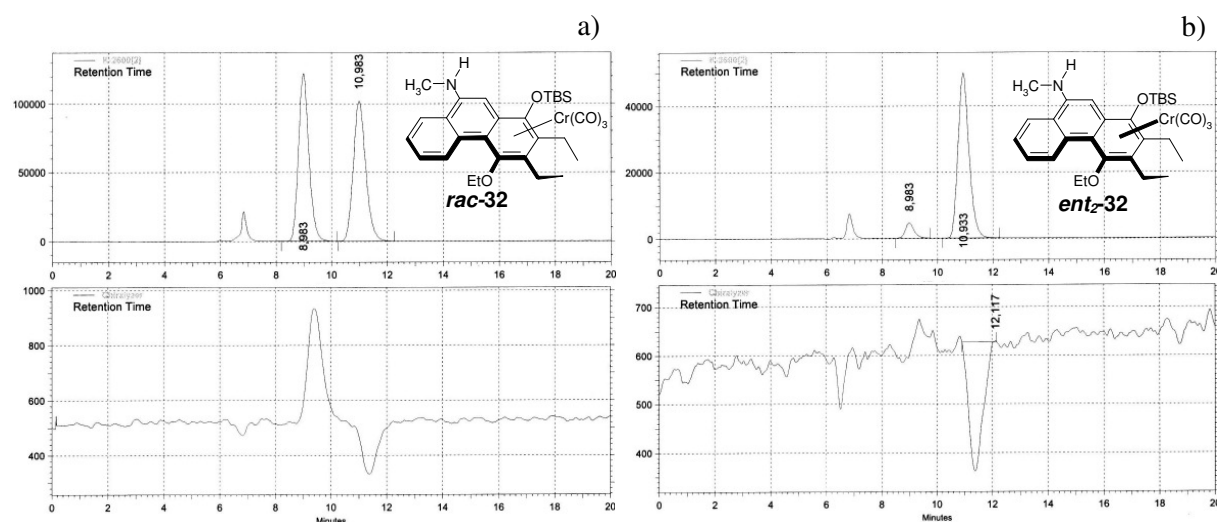


Abb. 30: a) Auftrennung des racemischen **rac-32** in die Enantiomere **R-32** und **S-32** auf der HPLC; b) Enantiomerenangereichertes **ent₂-32** ($ee = 92:8$)

Da keinem der beiden Peaks eine eindeutige Struktur **R-32** bzw. **S-32** zugeordnet werden kann, wird im folgenden **ent₁-32** bzw. **ent₂-32** ohne eindeutige Zuordnung nach CIP verwendet.

Eine nachfolgend mit **ent₂-32** durchgeführte Umlagerung nach der oben beschriebenen Prozedur führte unter vollständiger Racemisierung zu Bildung von **rac-33**, wie eine analytische Auftrennung der Schmelze nach der Reaktion zeigt (Abb. 31).

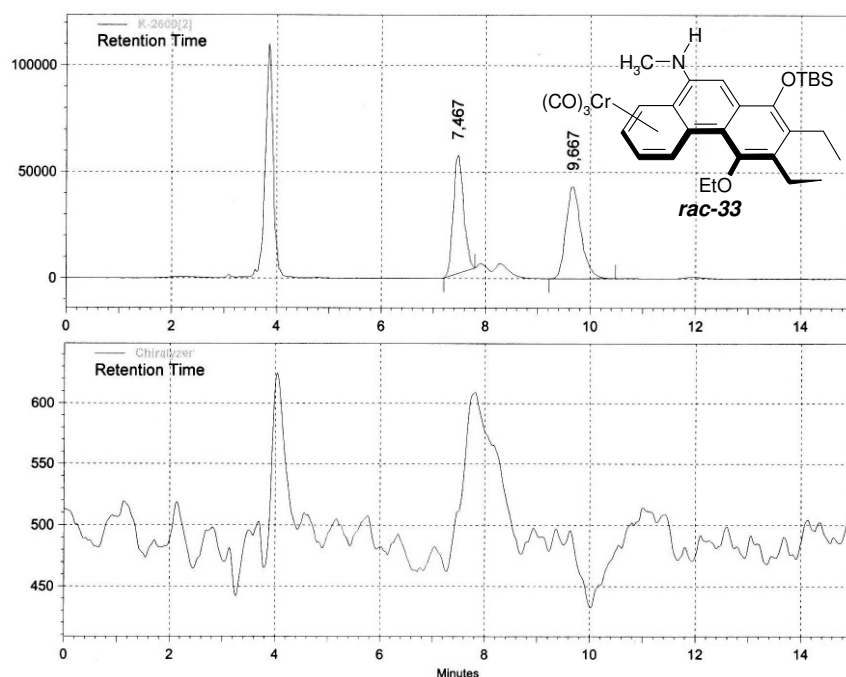
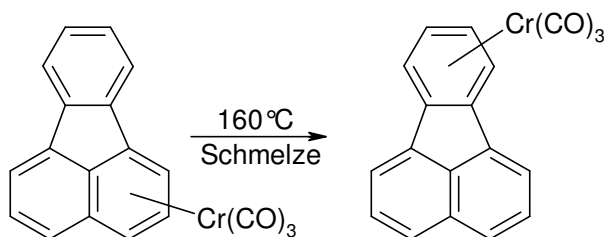


Abb. 31: Racemisierung von **ent-2-32** zu **rac-33** nach Umlagerung in der Schmelze. Der vorlaufende Peak bei 3,9 min geht auf den dekomplexierten organischen Liganden zurück.

Es kann also von einem vollständig *intermolekularen* Reaktionsverlauf unter den Bedingungen in der Schmelze ausgegangen werden. Dies läßt auch Rückschlüsse für den von Oprunenko und Elschenbroich untersuchten Fluoranthren-Komplex¹⁰³ zu (Schema 41), in dem somit wohl ebenfalls ein intermolekularer Reaktionsverlauf unter den publizierten Bedingungen (160°C, 60 min) zu vermuten ist.



Schema 41: Umlagerung eines $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten Fluoranthens in der Schmelze¹⁰³

2.3.5. Diskussion

In der Literatur wurde bereits im Vorfeld gezeigt, daß innerhalb von am zentralen Ring mit Methylgruppen moderat donorsubstituierten Tricarbonylchrom-Phenanthrenkomplexen, die Umlagerung schneller erfolgt als in den unsubstituierten Analoga, wohingegen die Umlagerung durch Halogensubstitution am zentralen Ring signifikant verlangsamt wird¹⁰⁴. Als Ursache hierfür wurde eine durch starke π -Donoren hervorgerufene Destabilisierung des Übergangszustandes diskutiert. Da die π -Donorfähigkeit in der Reihe $\text{Me} < \text{F} < \text{NH}_2$ zunimmt, ist dies in Übereinstimmung mit dem Experiment.

In neuerer Zeit wurden DFT-Rechnungen zur Identifizierung der exakten Übergangszustandsstruktur durchgeführt¹⁰⁴, wodurch zwei mögliche Reaktionspfade identifiziert werden konnten. In Übereinstimmung mit den für das Naphthalensystem vorliegenden Ergebnissen⁶² kommen auch diese Rechnungen zu dem Resultat, daß der kürzeste Weg über die Ringverbindungsachsen „verboten“ ist; alternativ kann das Tricarbonylchrom-Komplexfragment im Phenanthrensystem zwei nicht-identische Wege über die innere und die äußere π -Peripherie einschlagen, wobei der Weg über die äußere Peripherie unter η^6 -Komplexierung des zentralen Rings verläuft (Abb. 32).

Nach den durchgeführten Rechnungen ist der Weg über die innere Peripherie, also über die direkte Biphenylverbindungsachse, der energetisch begünstigte Reaktionspfad; die Aktivierungsenergie ist für die Ausbildung des ersten Übergangszustandes etwas geringer als für die analoge Umlagerung im Naphthalensystem, was auch experimentell beobachtet wird, da die Phenanthrenkomplexe häufig leichter umlagern als die vergleichbaren Naphthalenkomplexe.

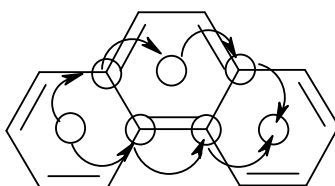


Abb. 32: Mögliche Umlagerungspfade im Phenanthren

Dennoch ist dies nicht allgemeingültig, da in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster die Umlagerung auch über eine Kombination beider Umlagerungspfade verlaufen kann. Weiterhin können die Reaktionspfade energetisch nahezu gleichwertig sein, so daß eine konkurrierende Umlagerung entlang der Biphenylverbindungsachse wie auch der Ringperipherie zu erwarten ist.

Trotz dieser Erkenntnisse konnte der energetische Einfluß eines die Umlagerung hemmenden π -Donorliganden auf die in diesem Fall durchlaufenen Übergangszustände bislang noch nicht abschließend geklärt werden. Die Kristallstruktur von Verbindung **33** gibt deutliche Hinweise auf eine repulsive Wechselwirkung des Aminosubstituenten am zentralen Ring mit dem komplexierenden Chromtripod. Der deutlich verlängerte $C_{\text{aren}}\text{-N}$ -Bindungsabstand und der Torsionswinkel von etwa 20° der C-N-Bindung geben Anlaß zu der Vermutung, daß eine deutlich geschwächte Konjugation des Aminosubstituenten mit dem π -System des Phenanthrens vorliegt. Wie in der abschließenden Diskussion gezeigt werden wird (C.3, Abb. 34), sind die Komplexe **31** und **33** trotz des freien Aminosubstituenten elektronenärmer als die BOC-geschützten Komplexverbindungen, was auf eine vollständig unterbundene Konjugation zwischen Aromat und Amin schließen läßt. Innerhalb der Naphthylaminkomplexe konnten diese Effekte hingegen nicht beobachtet werden, wobei ein direkter Vergleich allerdings dadurch erschwert wird, daß in den Naphthylaminkomplexen mit C-7 ein von den Brückenatomen entferntes Ringatom substituiert wurde, welches nicht Teil des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Umlagerungsweges ist, wohingegen in den Komplexen **31** und **33** das donorsubstituierte Ring-C des zentralen Rings direkt auf die Ringverbindungsachse folgt¹⁰⁵. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß diese veränderten elektronischen und geometrischen Gegebenheiten mit der gehinderten Umlagerung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments in Zusammenhang stehen; eine genauere Betrachtung dieser Effekte sollte anhand von weiteren DFT-Rechnungen möglich sein.

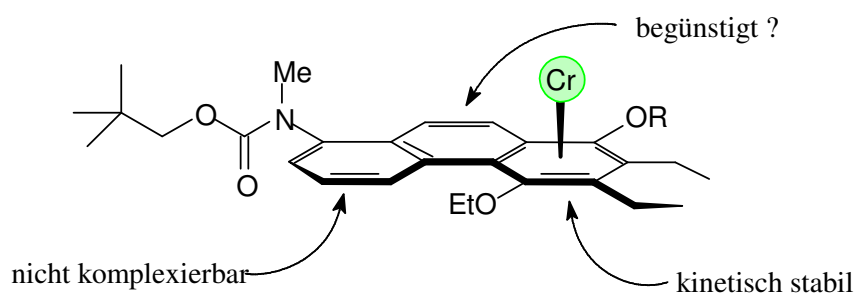
Bezüglich der Regioselektivität der Komplexierung konnten die durchgeführten Berechnungen für eine Vielzahl von Substituenten hingegen für keinen Fall Belege erbringen, daß die Komplexierung des mittleren Rings energetisch gegenüber der Komplexierung eines terminalen Rings begünstigt wäre, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Selbst für den besonders starken Donor -O^- konnte zwar eine deutlich Stabilisierung des Zentralring-Komplexes gegenüber allen anderen betrachteten Substituenten gefunden werden, die Komplexierung der terminalen Ringe war aber auch in diesem Fall energetisch deutlich favorisiert.

¹⁰⁵ Hierbei sollte angemerkt werden, daß auch in den Verbindungen **30** und **32**, in denen das substituierte C-9, wie in den Naphthylaminkomplexen, ebenfalls um ein Atom vom komplexierten Ring entfernt war, keinerlei Auffälligkeiten zu verzeichnen waren.

2.4. Synthese der 8-Aminophenanthren-Komplexe

Mit der Synthese eines an C-8 aminosubstituierten Phenanthrenkomplexes kann ein Modellsystem geschaffen werden, in dem der Einfluß eines Donorsubstituenten an einem der Ringverbindungsachse direkt benachbarten Ringatom innerhalb eines der terminalen Ringe untersucht werden kann. Weiterhin stellt es eine Erweiterung des Naphthylaminsystems um einen benzoiden Zentralring dar und ermöglicht so den Vergleich der Umlagerungskinetiken mit denen der entsprechenden Naphthylaminkomplexe.

Da es nicht gelungen ist, den attraktiven Effekt des Aminosubstituenten, wie er in den Untersuchungen am Naphthalengerüst herausgearbeitet wurde, zur Komplexierung des zentralen Rings des Phenanthrengerüsts zu nutzen, kann weiterhin versucht werden, den repulsiven Effekt der BOC-geschützten Aminofunktion auf das Chromfragment für diesen Zweck zu instrumentalisieren. Hierzu wurde ein an C-8 aminosubstituiertes Phenanthrensystem synthetisiert und dieses in geschützter Form in Komplexumlagerungsexperimente eingesetzt. Da es in den vorangegangenen Arbeiten nicht möglich war, das Chromfragment an einen aminosubstituierten BOC-geschützten aromatischen Ring zu koordinieren, der phenolische Ring aber das kinetische Isomer darstellt, wie die Umlagerungsversuche in der Schmelze (vgl. C.2.3.3) gezeigt haben, scheint eine Umlagerung des Chromtripods auf den zentralen Ring auf diese Weise zumindest denkbar zu sein.

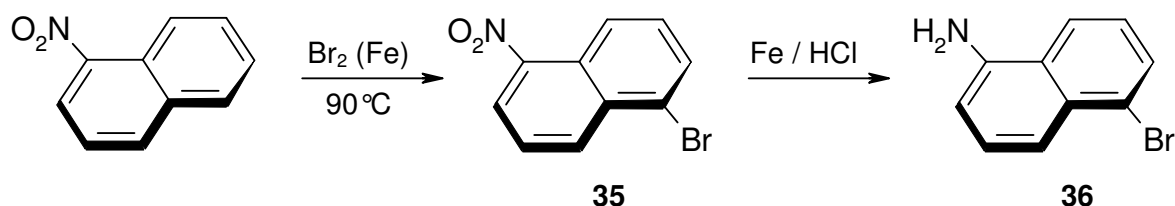


Schema 42: Komplexierungstendenzen in einem 8-(N-BOC)-Aminophenanthrenderivat

2.4.1. Präparative Ergebnisse

2.4.1.1. Synthese von **35** und **36**

Da das für die Synthese des *Fischer*-Carbenkomplexes **37** benötigte 5-Brom-1-naphthylamin (**36**) nicht käuflich erhältlich war, wurde ausgehend von 1-Nitronaphthalen durch Bromierung in Gegenwart von *Ferrum reductum*¹⁰⁶ 1-Brom-5-nitronaphthalen (**35**) in 50% Ausbeute dargestellt und dieses nachfolgend in einer Bechamp-Reduktion mit Eisen in HCl¹⁰⁷ zu **36** in 86% Ausbeute reduziert (Schema 43).



Schema 43: Syntheseweg zum bromierten Naphthylamin **36**

2.4.1.2. Analytik zu **35** und **36**

Die NMR-Spektren von **35** und **36** sind einfach strukturiert. Im ¹H-NMR von **35** finden sich ausschließlich die sechs Protonen des Naphthalengerüsts, die anhand ihrer Kopplungen eindeutig zuzuordnen sind. Das DEPT ermöglicht die Identifikation der ¹³C-Signale der unsubstituierten Ringatome. Das nitrosubstituierte C-5 zeigt Resonanz bei 147,8 ppm, das bromsubstituierte C-1 bei 133,4 ppm und die Brückenatome erscheinen bei 127,0 ppm (C-8a) und 124,2 ppm (C-4a).

Im ¹H-NMR von **36** sind die aromatischen Naphthalenprotonen ebenfalls an ihren Kopplungen zuzuordnen. Zusätzlich finden sich die Aminoprotonen als breites Signal bei 4,10 ppm in CDCl₃, in d₄-Methanol sind sie durch schnellen D-H-Austausch nicht zu erkennen. Das DEPT erlaubt die Identifizierung der substituierten Ringatome C-1 (143,1 ppm), C-4a (133,5 ppm), C-8a (125,5 ppm) und C-5 (124,2 ppm).

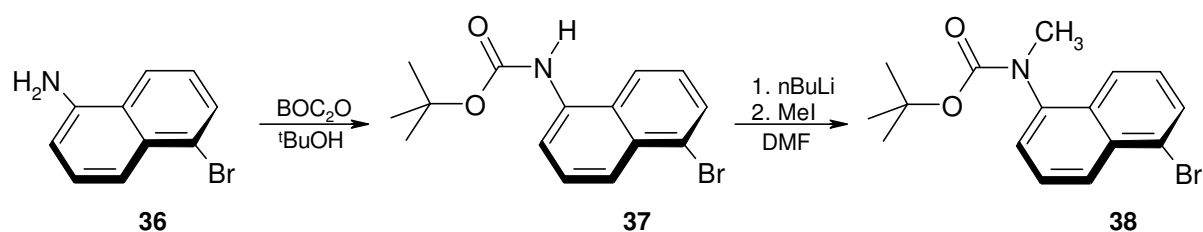
¹⁰⁶ nach: J.F. Bunnett, M.M. Rauhut, *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, 114.

¹⁰⁷ nach: B.A. Fox, T.L. Threlfall, *Org. Synth., Coll. Vol. V*, 346.

Die Massenspektren lösen in beiden Fällen den Molekülionenpeak auf und zeigen das Isotopenpattern einer monobromsubstituierten Verbindung. Die hochaufgelöste Masse korrespondiert mit den berechneten Summenformeln.

2.4.1.3. Synthese von **37** und **38**

Die Schützung von **36** zu **37** erfolgte nach dem bereits für die BOC-Schützung der Aminoarene in den vorangegangenen Synthesen verwendeten Verfahren mit BOC₂O in *tert.*-Butanol bei Raumtemperatur über Nacht. Man erhält **37** in quantitativer Ausbeute. Die nachfolgende Methylierung zu **38** erfolgt in analoger Weise wie unter C.2.1.2 beschrieben und liefert **38** in 69% Ausbeute.



Schema 44: Synthese von **37** und **38**

2.4.1.4. Analytik von **37** und **38**

Die aromatischen Naphthalenprotonen in den ¹H-NMR-Spektren von **37** und **38** können im Vergleich mit den Spektren von **35** und **36** sowie durch ihre teilweise aufgelösten Kopplungskonstanten zugeordnet werden. Die BOC-Schutzgruppe identifiziert sich durch das intensive Signal der *tert.*-Butylprotonen bei 1,56 ppm in beiden Verbindungen, **37** zeigt bei 6,85 ppm das breite Signal des Aminoprotons, welches bei **38** zugunsten des N-Methylsignals bei 3,31 ppm verschwindet. Interessanterweise zeigt auch **38**, wie das 1,4-disubstituierte N-methylierte Analogon **26** infolge der durch die Methylierung eingeschränkten Rotation des Aminosubstituenten um die C_{aren}-N-Achse für die *tert.*-Butylprotonen ein breites, schlecht aufgelöstes Signal.

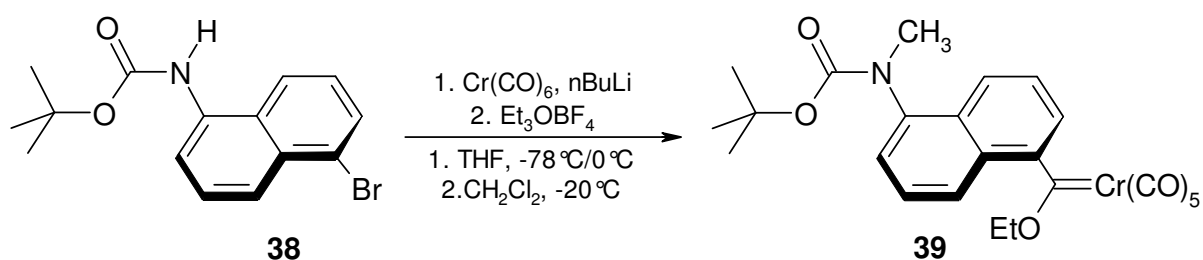
Das ¹³C-NMR zeigt um 155 ppm das Carbonylsignal der BOC-Schutzgruppe. C-1 findet sich im Spektrum von **37** bei 133,9 ppm, in **38** bedingt durch die Methylierung stärker entschirmt bei 141,4 ppm. Über das DEPT können die verbleibenden substituierten Ringatome um 133 ppm (C-4a) und 124 ppm (C-5) sowie 128,8 ppm (**37**: C-8a) und 132,4 ppm (**38**: C-8a) von den nichtsubstituierten Ringatomen unterschieden werden. Das quartäre Kohlenstoff der

tert.-Butylgruppe findet sich um 81 ppm und das Signal der drei isochronen Methylgruppen der *tert.*-Butylgruppe um 29 ppm. Im Spektrum von **38** findet sich schließlich das Signal der N-gebundenen Methylgruppe bei 38,5 ppm.

In den Massenspektren kann in beiden Fällen der Molekülionenpeak mit dem typischen Isotopenpattern für eine monobromierte Verbindung aufgelöst werden. Der primäre Zerfall entspricht dem Verlust einer Isobuteneinheit aus der BOC-Schutzgruppe ($M^+ - 56$ au), gefolgt von einer CO_2 -Abspaltung (-44 au). Im Falle von **37** führt dies zum Basispeak des Spektrums. Der Basispeak im Spektrum von **38** wird durch das *tert.*-Butylkation ($\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$) bei $m/z = 57$ au gebildet. Die hochaufgelöste Masse des Molekülionenpeaks erlaubt in beiden Fällen eine Zuordnung zur berechneten Summenformel des Moleküls.

2.4.1.5. Synthese des Fischer-Carbenkomplexes **39**

Die Synthese des *Fischer*-Carbenkomplexes **39** erfolgt ausgehend von **38** in einem analogen Verfahren wie es zur Synthese des *Fischer*-Carbenkomplexes **27** angewandt wurde (C.2.1.3). Man erhält **39** als roten Feststoff in 65% Ausbeute (Schema 45).



Schema 45: Synthese des Fischer-Carbenkomplexes **39**

2.4.1.5.1. IR-Spektroskopie

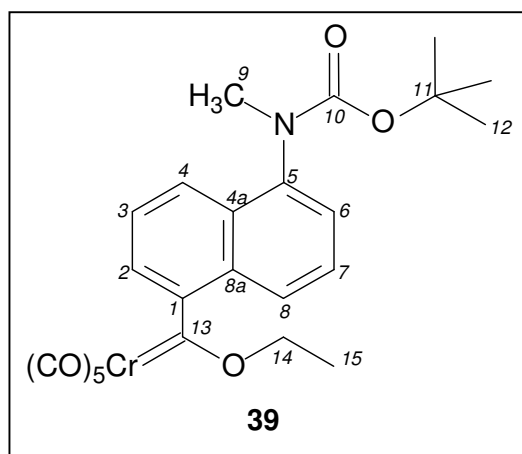
Das IR-Spektrum von **39** zeigt die erwartete A_1 -Bande bei 2063 cm^{-1} und die sehr intensitätsstarke E-Bande bei 1951 cm^{-1} und entspricht damit dem Spektrum eines Pentacarbonylchromcarbenkomplexes.

2.4.1.5.2. NMR-Spektroskopie

Die aromatischen Ringprotonen können anhand ihrer Kopplungskonstanten zueinander zugeordnet werden. Die ethyischen Methylenprotonen an C-14 ergeben ein breites, nichtaufgelöstes Signal bei 4,27 ppm und die N-gebundene Methylgruppe zeigt ein Singulett

bei 3,35 ppm. Im aliphatischen Teil des Spektrums findet sich 15-CH₃ mit einem Triplet bei 1,57 ppm, überlagert vom Signal des Rotamers der BOC-Gruppe, deren Hauptsignal bei 1,19 ppm erscheint.

Im ¹³C-NMR ist das Carben-C mit einer Verschiebung von 356,5 ppm bei charakteristisch tiefem Feld zu finden. Die Carbonylliganden erscheinen bei 225,5 ppm (CO_{trans}) und 216,6 ppm (CO_{cis}) und können anhand ihrer Intensitäten zugeordnet werden. Bei 156,0 ppm findet sich C-10, gefolgt vom aminosubstituierten C-5 bei 141,7 ppm und C-1 bei 130,9 ppm. Die verbrückenden C-4a und C-8a finden sich um



119 ppm. Die nichtsubstituierten Ring-C können über das DEPT identifiziert aber nicht zugeordnet werden, da sie teilweise isochron erscheinen. C-11 kann, wie auch das sekundäre C-14, über das DEPT bei 80,7 ppm bzw. 76,7 ppm identifiziert werden. Das aminogebundene C-9 zeigt Resonanz bei 38,3 ppm, die *tert.*-Butylgruppe bei 28,6 ppm und C-15 bei 15,8 ppm.

2.4.1.5.3. Massenspektrometrie

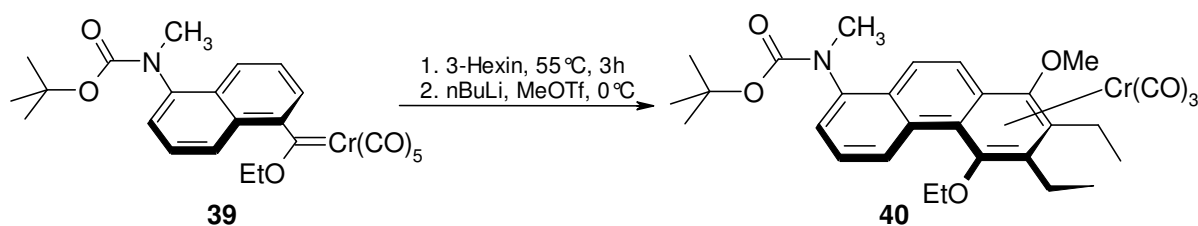
Bei $m/z = 505$ au kann der Molekülionenpeak aufgelöst werden. Der sukzessive Verlust der fünf Carbonylliganden stellt auch in diesem *Fischer*-Carbenkomplex den primären Zerfallsweg dar und führt zum Basispeak des Spektrums bei $m/z = 365$ au. Nachfolgend wird unter Verlust von Isobuten (-56 au) und CO (-28 au) die BOC-Schutzgruppe gespalten. Die hochaufgelöste Masse des Molekülions identifiziert die Verbindung als **39**.

2.4.1.6. Benzanellierung zu 40

In Gegenwart von 3-Hexin kann **39** in einer [3+2+1]-Benzanellierung bei 50°C zum 8-Aminophenanthrenderivat **40** umgesetzt werden. Die Reaktionskontrolle erfolgt wiederum über das IR, wobei die Abnahme der Eduktbanden zugunsten der Banden des tricarbonylchromkomplexierten Hydrochinons bei 1951 cm⁻¹ (A₁) und 1872 cm⁻¹ (E) verfolgt werden kann¹⁰⁸. Nachfolgend wird das Hydrochinon mit *n*BuLi-Lösung im Eisbad deprotoniert und anschließend mit Methyltriflat über Nacht verethert. Man erhält **40** in 31%

¹⁰⁸ Abb. 8 zeigt den Reaktionsverlauf dieser Reaktion (**39** → **40**) als exemplarisches Beispiel

Ausbeute; da diese Reaktion allerdings nur einmal durchgeführt wurde, sollte diese Ausbeute noch gesteigert werden können.



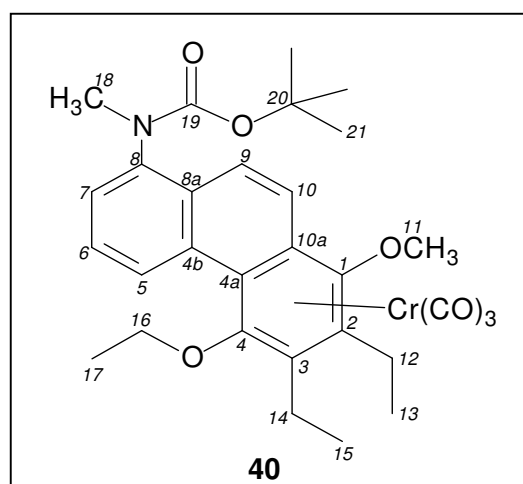
Schema 46: Benzanellierung von **39** zu **40**

2.4.1.6.1. IR-Spektroskopie

Verbindung **40** zeigt das erwartete Spektrum eines Cr(CO)_3 -Arenkomplexes mit einer starken A_1 -Bande bei 1959 cm^{-1} sowie einer aufgespalteten E-Bande bei 1895 cm^{-1} und 1884 cm^{-1} . Im Vergleich zu **28** und **29** erscheint die A_1 -Bande damit etwas bathochrom verschoben, was auf ein leicht elektronenreicheres Chromatom schließen lässt.

2.4.1.6.2. NMR-Spektroskopie

Analog zu den Spektren von **28** und **29** zeigt auch die BOC-geschützte Verbindung **40** infolge einer eingeschränkten Rotation um die $C_{\text{aren}}\text{-N}$ -Achse einen doppelten Signalsatz. H-5 erscheint wiederum stark entschirmt bei 9,22 ppm. Zwischen 7,74 ppm und 7,63 ppm erscheinen die aromatischen Protonen an C-6, C-9 und C-10 und etwas hochfeldverschoben bei 7,48 ppm das zum Aminosubstituenten orthoständige H-7. Die in den



Spektren der 9-aminosubstituierten Phenanthrene beobachtete auffällige Schirmung des Protons an C-10 kann hier nicht beobachtet werden und war daher in diesen Fällen wie vermutet durch den Aminosubstituenten an C-9 bedingt. Die Signale der Methoxyfunktion finden sich überlagert mit den Signalen der Methylenprotonen an C-16 um 3,96 ppm, das ebenfalls doppelt vorliegende C-18 um 3,32 ppm und die Multipletts der vier diastereotopen Protonen an C-12 und C-14 erscheinen zwischen 2,90 ppm und 2,56 ppm. Im aliphatischen Bereich können die Triplets der C-17-Rotamere um 1,53 ppm neben den Triplets der

Protonen an C-13 und C-15 um 1,39 ppm identifiziert werden. Die *tert.*-Butylprotonen der BOC-Gruppe zeigen ein breites Signal um 1,20 ppm.

Das ^{13}C -NMR zeigt bei 233,5 ppm und 233,3 ppm den doppelten Signalsatz der CO-Liganden. Es folgt C-10 bei 155,1 ppm und C-8 bei 141,5 ppm. Die phenolischen C-1 und C-4 finden sich um 136 ppm und 133 ppm. Über das DEPT können die nichtsubstituierten Ring-C von den substituierten aromatischen Kohlenstoffatomen unterschieden werden; deutlich hochfeldverschoben erscheinen wieder die Brückenatome C-4a (um 94 ppm) und C-10 (um 80 ppm). C-20 zeigt Resonanz um 80 ppm, die ebenfalls über das DEPT zu identifizierenden Signale für C-16 finden sich um 72 ppm neben den Methoxysignalen um 65 ppm und C-18 um 37 ppm. Ein breites Signal bei 27,9 ppm kann den drei Methylgruppen C-21 zugeordnet werden, den Abschluß bilden die Methylen-signale von C-12 und C-14 um 21 ppm neben den Methylgruppen C-13, C-15 und C-17 um 16 ppm.

2.4.1.6.3. Massenspektrometrie

Das Massenspektrum löst den Molekülionenpeak bei $m/z = 573$ au auf. Sukzessiver CO-Verlust führt zu Peaks bei $m/z = 517$ au ($M^+ - 2\text{CO}$) und $m/z = 489$ au ($M^+ - 3\text{CO}$), der Kompletterverlust des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments wird durch den Peak bei $m/z = 437$ au aufgezeigt. Der Basispeak wird durch das Molekülfragment nach Verlust des Metallkomplexfragments und der BOC-Gruppe bei $m/z = 337$ au gebildet. Die hochaufgelöste Masse erlaubt die Zuordnung der Verbindung zur berechneten Summenformel, wodurch **40** eindeutig charakterisiert ist.

2.4.1.7. BOC-Entschüttung zu **41**

Die Entschüttung von **40** zu **41** erfolgt analog C1.2.1.2 durch Umsetzen zum Silylcarbamat mit TMSOTf in Gegenwart von Triethylamin und dessen nachfolgender Spaltung mit TBAF. Man erhält **41** in 81% Ausbeute als orangefarbenen Feststoff.

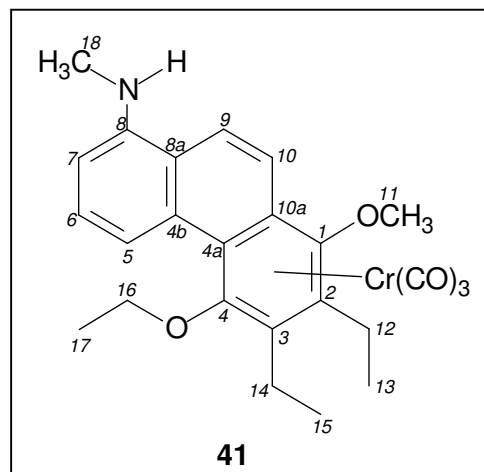
2.4.1.7.1. IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt die intensive A_1 -Bande bei 1957 cm^{-1} und die aufgespaltete E-Bande bei 1891 cm^{-1} und 1878 cm^{-1} . Im Vergleich zu den isomeren Verbindungen **30** und **32** ist die A_1 -Bande damit deutlich hypsochrom verschoben, was auf

ein elektronenärmeres Chromatom hinweist. Dies ist durch die Verlagerung des Donorsubstituenten von C-9 zum entfernteren C-8 erklärbar.

2.4.1.7.2. NMR-Spektroskopie

Durch die Entschützung des Amins zeigt **41**, wie auch bereits bei den entschützten 9-Aminophenanthrenderivaten beobachtet, einen einfachen Signalsatz im NMR, da die freie Drehbarkeit um die $C_{\text{aren}}-N$ -Achse wieder gegeben ist. Durch die typische Entschirmung kann H-5 bei 8,67 ppm identifiziert werden, stark geschirmt erscheint das zum Aminosubstituenten orthoständige H-7 bei 6,87 ppm. Zwischen 7,57 ppm und 7,75 ppm finden sich die



verbleibenden aromatischen Protonen, die über ihre Kopplungen eindeutig zugeordnet werden können. Das Aminoproton findet sich als breites Quartett mit der typischen 5 Hz-Kopplung zum Aminomethylsubstituenten bei 3,01 ppm. Die diastereotopen Methylenprotonen an C-16 finden sich als Dublett/Quartett-Signal bei 3,94 ppm und 3,79 ppm neben dem Singulett der Methoxyprotonen bei 3,97 ppm. Die ebenfalls diastereotopen Methylenprotonen an C-12 und C-14 zeigen vier Dublett/Quartett-Signale zwischen 2,85 ppm und 2,60 ppm und im aliphatischen Bereich finden sich die drei Triplets der Methylprotonen an C-17 (1,52 ppm), C-13 und C-15 (1,38 ppm und 1,37 ppm).

Das ^{13}C -NMR ist ebenfalls eindeutig zuzuordnen. Bei 233,8 ppm zeigen die CO-Liganden Resonanz gefolgt vom aminosubstituierten C-8 bei 145,8 ppm. Die phenolischen C-1 und C-4 erscheinen bedingt durch die Chromkomplexierung des Rings abgeschirmt bei 136,3 ppm und 133,1 ppm. Die unsubstituierten Ringatome können über die Signalintensität wie auch über das DEPT von den substituierten Ring-C unterschieden werden. Ebenfalls hochfeldverschoben finden sich C-10a und C-4a bei 100,8 ppm und 94,5 ppm. Das Methylen-C-16 zeigt Resonanz bei 72,1 ppm, das Methoxy-C-11 bei 65,6 ppm und der N-Methylsubstituent erscheint bei 30,9 ppm. Im aliphatischen Bereich können die methylenischen C-12 und C-14 um 21 ppm gefolgt von den drei Methylgruppen C-13, C-15 und C-17 um 15 ppm identifiziert werden.

2.4.1.7.3. Massenspektrometrie

Das Massenspektrum löst den Molekülionenpeak bei $m/z = 473$ au auf. Der sukzessive Verlust der drei CO-Liganden führt zu einem Peak bei $m/z = 389$ au und der organische Ligand nach Verlust des kompletten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments bildet den Basispeak bei $m/z = 337$ au. Die hochaufgelöste Masse des Molekülionenpeaks kann mit der berechneten Summenformel in Einklang gebracht werden.

2.5. Umlagerungsverhalten

2.5.1. Umlagerungsversuche der geschützten Verbindung 40

Es wurden mehrere Versuche durchgeführt, um das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragment im Sinne einer haptotropen Umlagerung auf den mittleren Ring in Verbindung **40** zu verschieben. Die Umlagerung in CH_2Cl_2 bei 40°C , wie sie an den Naphthalensystemen beobachtet werden konnte, erfolgte hier nicht. Da die Umlagerung in den literaturdokumentierten Phenanthrenen erst bei höheren Temperaturen erfolgt, wurde im folgenden versucht, die haptotrope Wanderung bei 65°C in TBME durchzuführen, was aber nach 120 min Reaktionszeit ebenfalls zu keiner Veränderung führte. Das Edukt wurde unverändert zurückgewonnen. Auch eine Umlagerung in 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei 100°C sowie in Di-*N*-Butylether bei 110°C führte nicht zum Erfolg, es wurde ausschließlich die Zersetzung des Edukts zum freien Liganden beobachtet. Das Konzept der elektronisch/sterischen Abschirmung des aminosubstituierten terminalen Rings zur Komplexierung des zentralen Ringes in einem Phenanthrenderivat ist also nicht tragfähig; es kann keine Umlagerung erreicht werden.

2.5.2. Umlagerung der entschützten Verbindung 41

Die Umlagerung der entschützten Verbindung **41** konnte unter den Bedingungen, wie sie in den Naphthalensystemen Anwendung gefunden haben, nicht erreicht werden. Nach mehreren Stunden bei 45°C kann keinerlei Veränderung des NMR-Spektrums beobachtet werden, die Signale des Komplexisomers **42** werden nicht beobachtet. Erst bei höheren Temperaturen um 75°C kann die Umlagerung initiiert werden; man beobachtet eine Abnahme der Eduktsignale zugunsten der Signale des Komplexisomers **42** (Abb. 33). Die kinetischen Daten des Systems berechnen sich zu $k = 4,04(2) \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger = 108,2(9) \text{ kJ mol}^{-1}$.

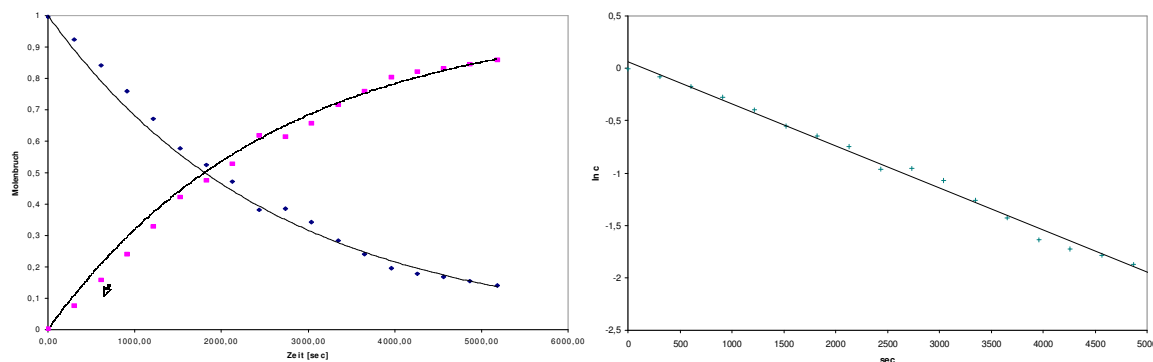


Abb. 33: Kinetische Kurven der Umlagerung von **41** zu **42** in Dioxan- d^8 bei 75°C (der unsaubere Kurvenverlauf ist auf die Zersetzung des Komplexes unter den nicht streng absoluten Versuchsbedingungen zurückzuführen)

Die Umlagerung ist gegenüber den Naphthylaminkomplexen somit deutlich erschwert, im Gegensatz zu den am zentralen Ring aminosubstituierten Verbindungen **30** und **32** aber trotz allem möglich. Dieses Resultat ist in Einklang mit der unter C.2.3.5 angestellten Vermutung, daß ein Donorsubstituent in direkter Nachbarschaft zu einem der Brückenatome die Wanderung erschwert. Hierbei kann es sich allerdings nicht um einen sterischen Effekt handeln, wie er bereits vorab für verschiedene polymethoxysubstituierte Naphthalene identifiziert wurde⁶³, da im Phenanthren zwei konkurrierende Umlagerungswege zur Verfügung stehen, von denen einer, jener über die direkte Biphenylverbindungsachse, sterisch von den Substituenten nicht belastet wird. Zur Lösung dieses Problems wären DFT-Rechnungen von großem Interesse.

Präparativ kann Verbindung **42** ausgehend von **41** ebenfalls durch Refluxieren einer Lösung von **42** in Dioxan erhalten werden, wobei eine bemerkenswerte Stabilität des Metallkomplexes in diesem Lösungsmittel unter Absolutbedingungen beobachtet wird. Selbst nach 25 h bei 115°C wurde nur geringe Zersetzung festgestellt, die Lösung behielt ihre gelbe Farbe bei.

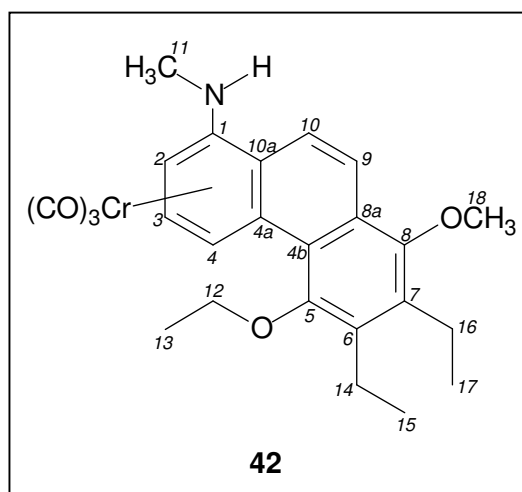
Erschwert wurde die Reaktionskontrolle durch die Tatsache, daß **41** und **42** gleiche R_F -Werte auf dem DC besitzen. Die Umlagerung erfolgt unter den gegebenen Bedingungen allerdings quantitativ, so daß eine Separation der beiden Isomere voneinander nicht notwendig war. Verbindung **42** konnte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung zur Abtrennung des freien organischen Liganden analysenrein erhalten werden.

2.5.2.1. IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von **42** zeigt die erwarteten Banden für einen Tricarbonylchromarenkomplex mit einer starken A_1 -Bande bei 1949 cm^{-1} und einer E-Bande bei 1874 cm^{-1} , die auch in Diethylether nicht aufspaltet. Die Banden sind damit im Vergleich zu **41** deutlich um sechs Wellenzahlen bathochrom verschoben.

2.5.2.2. NMR-Spektroskopie

Die Protonen H-4 (7,46 ppm), H-3 (5,86 ppm) und H-2 (5,02 ppm) erscheinen deutlich hochfeldverschoben, wohingegen H-9 (7,77 ppm) und H-10 (7,38 ppm) nahezu unverändert im klassisch aromatischen Bereich Resonanz zeigen, was die Zuordnung des Spektrums zur Struktur des umgelagerten Komplexisomers **42** erlaubt. Das Aminoproton findet sich als breites Quartett bei 4,37 ppm, gefolgt von den sich überlagernden



Signalen der beiden diastereotopen Protonen an C-12 um 3,9 ppm und dem intensiven Singulett der Methoxyprotonen an C-18 bei 3,87 ppm. Das Dublett der Protonen an C-11 findet sich bei 2,99 ppm neben dem Multipllett der vier diastereotopen H-14 und H-16 um 2,87 ppm. Im aliphatischen Bereich findet sich das Triplett der Ethoxyprotonen an C-13 bei 1,53 ppm und um 1,26 ppm die beiden Triplets der Protonen an C-15 und C-17.

Das ^{13}C -NMR zeigt bei 235,0 ppm das Signal der Carbonylliganden. Um 151 ppm finden sich die phenolischen C-5 und C-8 neben den ethylsubstituierten C-6 und C-7 um 138 ppm, die durch die Umlagerung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments nicht länger zu hohem Feld verschoben erscheinen. Das aminosubstituierte C-1 ist in **42** hingegen bei 126,1 ppm zu finden und damit, ebenso wie die über das DEPT zu identifizierenden C-2 (72,5 ppm), C-3 (95,2 ppm) und C-4 (82,4 ppm) sowie den Brückenatomen C-4a (107,2 ppm) und C-10a (90,2 ppm), stark hochfeldverschoben, was die Position des Metallfragments belegt. C-9 und C-10 weisen mit δ -Werten von 118,8 ppm bzw. 121,9 ppm Verschiebungen im klassisch-aromatischen Bereich auf. Ebenfalls über das DEPT läßt sich das sekundäre C-12 bei 70,2 ppm zuordnen, gefolgt vom primären C-18 bei 62,7 ppm und dem relativ intensitätsschwachen C-11 bei 30,7 ppm. Im aliphatischen Bereich finden sich die bekannten Signale der sekundären C-14 und C-16 um 20,5 ppm und der drei Methylsignale von C-13, C-15 und C-17 um 15,3 ppm.

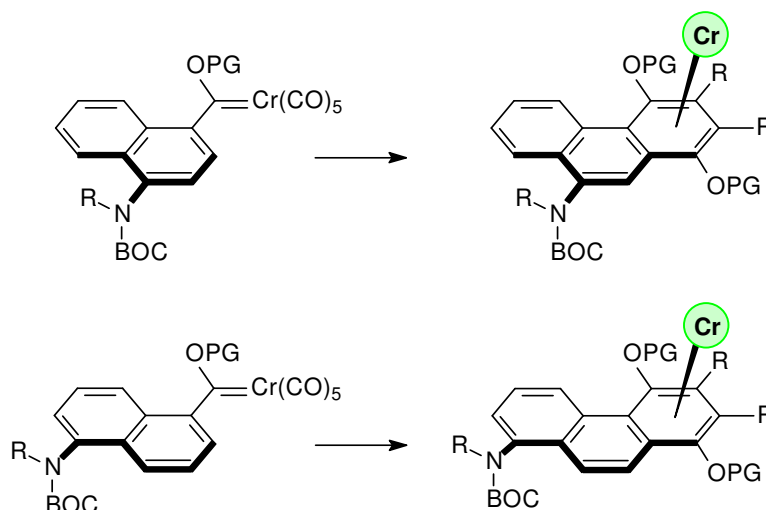
2.5.2.3. *Massenspektrometrie*

Der Molekülionenpeak bei $m/z = 473$ au kann aufgelöst werden und erlaubt mit der hochaufgelösten Masse die Zuordnung der Verbindung zur berechneten Summenformel. Das Spektrum zeigt weiterhin die erwarteten Zerfälle: primär den Verlust der drei Carbonylliganden vom Metall ($m/z = 445$ au, 417 au und 389 au) gefolgt vom Komplettverlust des Metallfragments, was zum Basispeak des Spektrums bei $m/z = 337$ au führt. Nachfolgend kann der Verlust eines Ethylsubstituenten ($m/z = 308$ au) wie auch eines Methylsubstituenten ($m/z = 322$ au) detektiert werden.

2.6. Zusammenfassung der Arbeiten am Phenanthrensystem

Anhand der durchgeführten Arbeiten konnte gezeigt werden, daß das für die Naphthylamine entwickelte Konzept eines attraktiven Effekts des Aminosubstituenten auf die Wanderungsrichtung und -geschwindigkeit nicht problemlos auf das Phenanthrensystem übertragen werden kann.

Die Synthese der am mittleren Ring aminosubstituierten 9-Aminophenanthrenderivate gelingt ausgehend von den entsprechenden Naphthylamino-*Fischer*-Carbenkomplexen unter Anwendung der für die Darstellung der Naphthylaminkomplexe entwickelten Synthesemethoden problemlos, ebenso wie die Darstellung der terminal aminosubstituierten 8-Aminophenanthrene (Schema 47).



Schema 47: Schematische Synthese der 8- und 9-Aminophenanthrenkomplexe

In allen Fällen kann durch Verwendung von *N*-BOC-geschützten *Fischer*-Carbenkomplexen die [3+2+1]-Benzanellierung mit hoher Chemo Selektivität und in hohen Ausbeuten zu den Phenanthrenderivaten geführt werden. Die für die BOC-geschützten Tricarbonylchrom-Naphthylamin-Komplexe entwickelten Entschützungsstrategien können auf die Aminophenanthrene übertragen werden und erlauben die Synthese der freien Aminoverbindungen in guten Ausbeuten, wobei aus den Kristallstrukturen deutlich wird, daß innerhalb der entschützten Verbindungen der Aminosubstituent parallel zur aromatischen Ringebene ausgerichtet wird, was für eine Überlappung des freien Elektronenpaares mit dem aromatischen π -System spricht. Weiterhin stellt man eine deutliche Helizität innerhalb der entschützten Verbindungen fest, die in den geschützten Verbindungen, trotz der höheren

sterischen Belastung durch die nahezu orthogonal zum Ringsystem ausgerichtete BOC-Schutzgruppe, nicht in dieser Deutlichkeit erkennbar ist. Ein Vergleich mit literaturbekannten Phenanthrenverbindungen¹⁰¹ gibt deutliche Hinweise darauf, daß die helicale Verzerrung des Phenanthrengerüsts eher von der elektronischen Struktur der Substituenten als von deren sterischen Anspruch abhängt und Elektronendonorsubstituenten am zentralen Ring zu einer Verstärkung der Helizität führen.

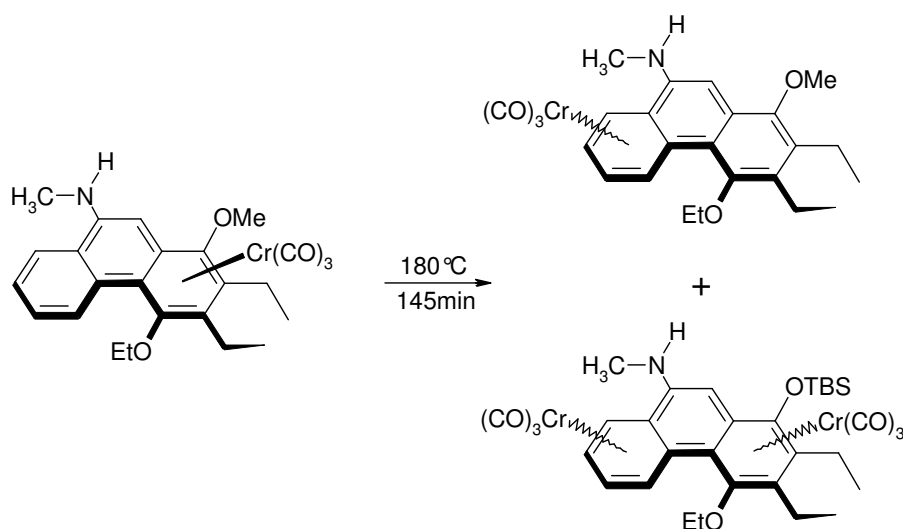
Verbindung	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ausbeute
28	CH ₃	Ph	Ph	BOC	65%
29	CH ₃	Et	Et	BOC	67%
30	CH ₃	Et	Et	H	65%
32	TBS	Et	Et	H	81%
40					31%
41					81%

Tab. 14: Übersicht über die dargestellten Aminophenanthrenkomplexe

Nachfolgende Umlagerungsversuche zeigen auf, daß die am zentralen Ring aminosubstituierten Komplexe **30** und **32** unter den Standardbedingungen für die Komplexisomerisierung in Lösung nicht zur Umlagerung befähigt sind. Hingegen können die thermodynamisch stabilen Komplexisomere **31** und **33** in guten Ausbeuten durch eine Umlagerung in der Schmelze bei Temperaturen um 185°C erhalten werden, wobei die Reaktion allerdings einem *intermolekularen* Verlauf folgt. Dies konnte durch die Isolierung des Bis-Tricarbonylchrom-Phenanthrenkomplexes **34** und durch Folgeexperimente mit enantiomerenangereichertem **32** gezeigt werden, bei dessen Umlagerung eine vollständige Racemisierung beobachtet wurde (Schema 48).

Die Umlagerung des Chromfragments in der am terminalen Ring aminosubstituierten, BOC-geschützten Verbindung **40** erfolgt nicht. Die Komplexierung des zentralen Ring eines Phenanthrens kann somit weder durch einen attraktiven Effekt eines freien

Aminosubstituenten an C-9 noch durch einen repulsiven Effekt einer BOC-geschützten Aminofunktion an C-8, wie sie aus den Untersuchungen am Naphthalensystem deduziert wurde, erreicht werden.



Schema 48: Racemisierung und Bildung eines Hexacarbonyldichromkomplexes bei der Umlagerung enantiomerenangereicherten Edukts

Im Gegensatz zu den 9-Aminophenanthrenen **30** und **32** ist die Umlagerung des 8-Aminophenanthrenderivats **41** in Lösung bei erhöhter Temperatur um 90°C möglich, das Komplexisomer **42** kann isoliert und charakterisiert werden. Der Verlauf im Sinne einer Reaktion 1. Ordnung kann anhand kinetischer Messungen nachgewiesen werden.

3. Diskussion der Ergebnisse

In der Literatur finden sich zahlreiche Hinweise darauf, daß Resonanz- wie auch induktive Effekte des Arensubstitutionsmusters auf das Chromzentrum und die CO-Liganden einwirken¹⁰⁹, wobei der Resonanzeffekt hierbei zumeist den induktiven Effekt überwiegt, da das Cr(CO)₃-Fragment über die 2p_π-Elektronenwolke des aromatischen Rings koordiniert. Um diesen Einfluß zu quantifizieren, wurde in der Vergangenheit häufig versucht, Zusammenhänge zwischen dem Donor- und Akzeptorverhalten verschiedener Substituenten mit intrinsischen Eigenschaften der Tricarbonylchromarenkomplexe wie Bindungslängen, Ringverzerrungen, usw., aufzuzeigen. So konnte gezeigt werden, daß eine Korrelation der

¹⁰⁹ A. Berger, J.-P. Djukic, C. Michon, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 225, 215; E.W. Neuse, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 99, 287; T.E. Bitterwolf, *Polyhedron* **1988**, 1377; F. van Meurs, J.M.A. Baas, H. van Bekkum, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 353.

Hammett σ -Konstanten und der Kraftkonstante k_{CO} der C-O-Bindungen, wie sie aus der Bandenlage im IR-Spektrum bestimmt werden kann, möglich ist¹¹⁰. Djukic und Rose konnten die Verzerrung $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierter Ringe relativ zur idealen Ringgeometrie sowie gemittelte Ring-Cr-Abstände mit gutem Erfolg mit den Hammettschen σ^+ -Werten, nicht aber mit den σ^- - wie auch σ^- -Werten der Ringsubstituenten, korrelieren¹¹¹. Dies kann insofern erklärt werden, als daß σ^+ -Werte als Referenzwerte in solchen Reaktionen herangezogen werden, in denen eine partielle positive Ladung am Reaktionszentrum über den Substituenten stabilisiert (delokalisiert) werden kann. Man kann die σ^+ -Werte in diesem Zusammenhang also auch als Maß für den Einfluß des Substituenten auf den Elektronenhaushalt des Rings sehen, da sie näherungsweise abschätzen lassen, inwieweit eine partielle positive Ladung stabilisiert werden kann und somit Aussagen über das Donorverhalten des Substituenten ermöglicht werden. Da das Chromkomplexfragment, vergleichbar einem Nitrosubstituenten, als starker Elektronenakzeptor wirkt und eine positive Partialladung induziert, ist eine Korrelation mit den σ^+ -Werten folgerichtig zu erwarten.

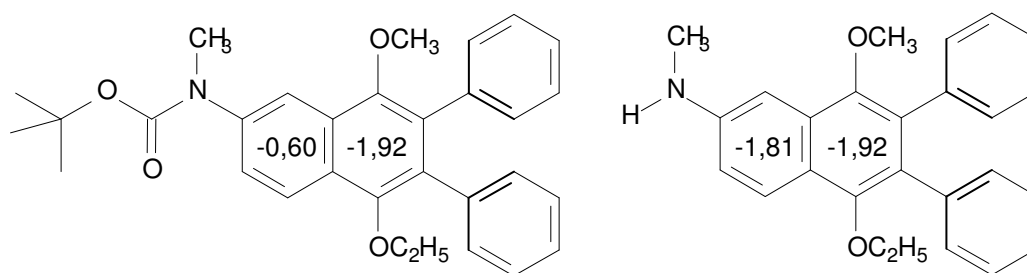
Vergleicht man nun die σ^+ -Werte der in den eigenen Systemen beteiligten Substituenten (Tab. 15)¹¹², so kann man auch in diesen Fällen die Werte mit dem beobachteten Umlagerungsverhalten in Einklang bringen.

Summiert man die σ^+ -Werte der Ringsubstituenten, wie es in Schema 49 exemplarisch für die organischen Liganden von **12** und **13** getan wurde, so zeigt sich deutlich, daß im Falle einer BOC-Schützung der über die Hammett-Werte angedeutete Substituenteneinfluß auf den Elektronenreichtum des Rings infolge der verminderten Donorfähigkeit des Aminosubstituenten weit geringer ist als in den entschützten Verbindungen, in denen relativ ähnliche Werte für beide Ringe zu finden sind.

¹¹⁰ J.Y. Saillard, D. Grandjean, F. Chopplin, G. Kaufmann, *J. Mol. Struct.* **1974**, 23, 363; M.F. Guest, I.H. Hillier, B.R. Higginson, D.R. Loyd, *Mol. Phys.* **1975**, 29, 113.

¹¹¹ J.-P. Djukic, F. Rose-Munch, E. Rose, J. Vaissermann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1295.

¹¹² Nach Definition quantifizieren negative σ^+ -Werte einen Donoreffekt, wohingegen positive σ^+ -Werte für einen Akzeptorsubstituenten stehen



Schema 49: Summation der Hammettschen σ^+ -Werte

Setzt man nun keine strenge Additivität voraus, was durch Interaktion der vier Substituenten an C-1 bis C-4 auch nicht zu erwarten ist¹¹³, so ist das Auftreten der experimentell beobachteten Gleichgewichte für alle Naphthylamin-Verbindungen mit den vorliegenden Daten erklärbar.

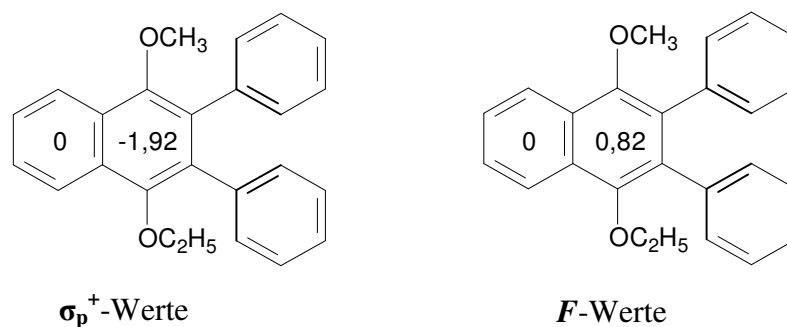
	σ_p^+	F
H	0	0
Ph	-0,18	0,12
Me (Et)	-0,31	0,01
OAc	-0,19	0,42
OMe (OEt)	-0,78	0,29
NHAc (NHBOC)	-0,60	0,31
NHMe	-1,81	-0,03

Tab. 15: Hammettsche σ_p^+ - und F -Konstanten ausgewählter Substituenten¹¹⁴. In Klammern sind die Substituenten angegeben, für die der Wert stellvertretend genutzt wurde.

Für die Interpretation der gefundenen Umlagerungsergebnisse anhand der Hammett-Werte darf dennoch der induktive Substituenteneffekt nicht vernachlässigt werden, da auch dieser signifikant auf die Umlagerung Einfluß nimmt. So kann anhand der σ^+ -Werte die experimentell beobachtete quantitative Umlagerung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments an der Stammverbindung (Schema 50) vom phenolischen auf den unsubstituierten Ring nicht erklärt werden, bei Betrachtung des induktiven Feldparameters F hingegen sind die Ergebnisse im Einklang mit dem Experiment.

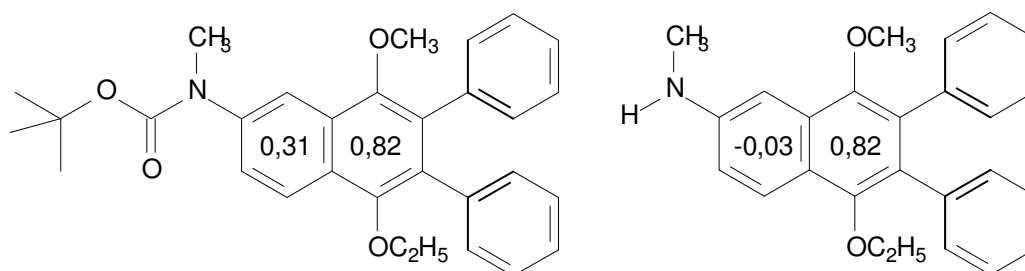
¹¹³ A.D. Hunter et al. konnten eine elektronische Sättigung des Chromfragments in polymethoxysubstituierten Arenen zeigen; vgl. hierzu Lit. ⁸⁹.

¹¹⁴ C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.



Schema 50: Hammett-Interpretation der Umlagerung im Ring II-unsubstituierten Stammsystem

Im Falle der Naphthylamine führt eine Betrachtung rein über F hingegen dazu, daß auch für den Fall der BOC-geschützten Verbindungen der aminosubstituierte Ring der bevorzugte Ring für die Komplexierung sein sollte (Schema 51), was mit den experimentellen Befunden nicht übereinstimmt. In den vorliegenden Fällen resultiert also eine Betrachtung rein nach den σ^+ -Werten in einer leichten Übergewichtung zugunsten des phenolischen Rings (s. oben), eine Betrachtung rein nach den F -Werten in einer deutlichen Übergewichtung zugunsten des aminosubstituierten Rings. Da der Einfluß der Resonanzeffekte, die in den Aminosubstituenten deutlich von den induktiven Effekten differieren, höher zu werten ist, kann das Umlagerungsverhalten durch eine Kombination beider Effekte allerdings erklärt, wenn auch nicht quantifiziert werden.



Schema 51: Summation der Hammettschen F -Werte

Es sei nochmals deutlich angemerkt, daß die Hammett-Werte kein direktes Maß für die Elektronendichteverteilung darstellen, sondern ausschließlich die Tendenz eines Substituenten zur Stabilisierung einer positiven Ladung wiedergeben, wie sie durch das Chromfragment im komplexierten Ring induziert wird.

Eine direkte Abschätzung der Elektronendonoreigenschaften eines Ringsystems und ein direkter Vergleich der sich daraus ergebenden, unterschiedlich elektronenreichen Chromatome läßt sich in Hinblick auf Ergebnisse erzielen, die von *Hunter et al.*^{89b} in einer

neueren Publikation veröffentlicht wurden. Es wurden darin die bislang verwendeten Parameter, die Rückschlüsse auf die elektronischen Verhältnisse am Chromatom zulassen, wie die Frequenz der CO-Streckschwingung (ν_{CO}), die daraus ermittelten Kraftkonstanten k_{CO} , die Verschiebung der Carbonylsignale im ^{13}C -NMR, Bindungslängenverhältnisse innerhalb des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Tripods und die aus cyclovoltammetrischen Experimenten zugänglichen formalen Oxidationspotentiale E_0 in Zusammenhang gesetzt. Hierbei können gerade die E_0 -Werte zur Unterscheidung und Quantifizierung der unterschiedlich elektronenreichen Chromatome gewählt werden, da die Oxidation, die aus dem HOMO des Chromatoms erfolgt, um so leichter vonstatten geht, je elektronenreicher das Chromatom ist. Es konnte eine qualitative Übereinstimmung der unterschiedlichen Parameter gefunden werden (Tab. 16), wobei bereits bekannte Kriterien, wie beispielsweise die Abhängigkeit der IR-Absorptionsbanden vom Elektronenreichtum des Chrms, verifiziert und verfeinert werden konnten.

	e^--reicher $\text{Cr}(\text{CO})_3$-Komplex	e^--armer $\text{Cr}(\text{CO})_3$-Komplex
ν_{CO} -Frequenz	klein	groß
k_{CO}	klein	groß
δ_{CO} (^{13}C -NMR)	hohe Werte	kleine Werte
E_0	gering	hoch
$d_{\text{Cr-C-O}}$	lang	kurz
$d_{\text{Cr-CO}}$	kurz	lang

Tab. 16: Eigenschaften elektronenreicher und elektronenarmer $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe

Diese Erkenntnisse können genutzt werden, um die in den vorangegangenen Arbeiten eingesetzten Systeme nach elektronischen Gesichtspunkten zu quantifizieren. Zweckmäßigerweise legt man hierbei die aus dem ^{13}C -NMR ermittelten Verschiebungen der CO-Liganden δ_{CO} und die IR-spektroskopisch gemessenen Bandenlagen der A_1 -Bande zugrunde, da Hunter für die aus den IR-Daten errechneten k_{CO} -Werte die beste Abhängigkeit von den induktiven Einflüssen gleichzeitig aber die schlechteste Korrelation mit den π -Donor/ π -Akzeptor-Effekten fand, wohingegen sich die Verhältnisse für δ_{CO} nahezu umkehren; hier war der π -Einfluß mit am deutlichsten ausgeprägt. Da sowohl die δ_{CO} - wie auch die k_{CO} -Werte linear abhängig von E_0 sind, lassen sie sich ebenfalls linear zueinander korrelieren und ermöglichen somit direkte Rückschlüsse auf E_0 . Durch Betrachtung beider

Werte sollte somit eine gute Abschätzung des Elektronenhaushalts der Chromkomplexe durch induktive wie auch π -elektronische Effekte möglich sein.

Wie in Abb. 34 zu erkennen ist, korrelieren beide Werte gut miteinander und ergeben einen linearen Zusammenhang, wobei die elektronenreichen Komplexe kleine Werte für ν_{CO} und hohe Verschiebungswerte δ_{CO} aufweisen, wohingegen sich die Verhältnisse in den elektronenarmen Komplexen umkehren.

Wie zu erwarten finden sich die BOC-geschützten Tricarbonylchrom-Aren-Komplexe unter den elektronenärmeren Komplexen neben den Komplexisomeren **23** und **24**, die bedingt durch das Fehlen eines Donor-N-Atoms im Vergleich zu den aminosubstituierten Naphthalenen ebenfalls relativ elektronenarm erscheinen. Als Verbindungen mit den elektronenärmsten Chromatomen finden sich **31** und **33** mit signifikant geringen Werten für δ_{CO} und hohen Absorptionswellenzahlen, was sich durch die Komplexierung eines unsubstituierten Rings und der bereits vorab diskutierten unterbundenen Elektronendelokalisation des Aminodonors (vgl. C.2.3.5) erklärt.

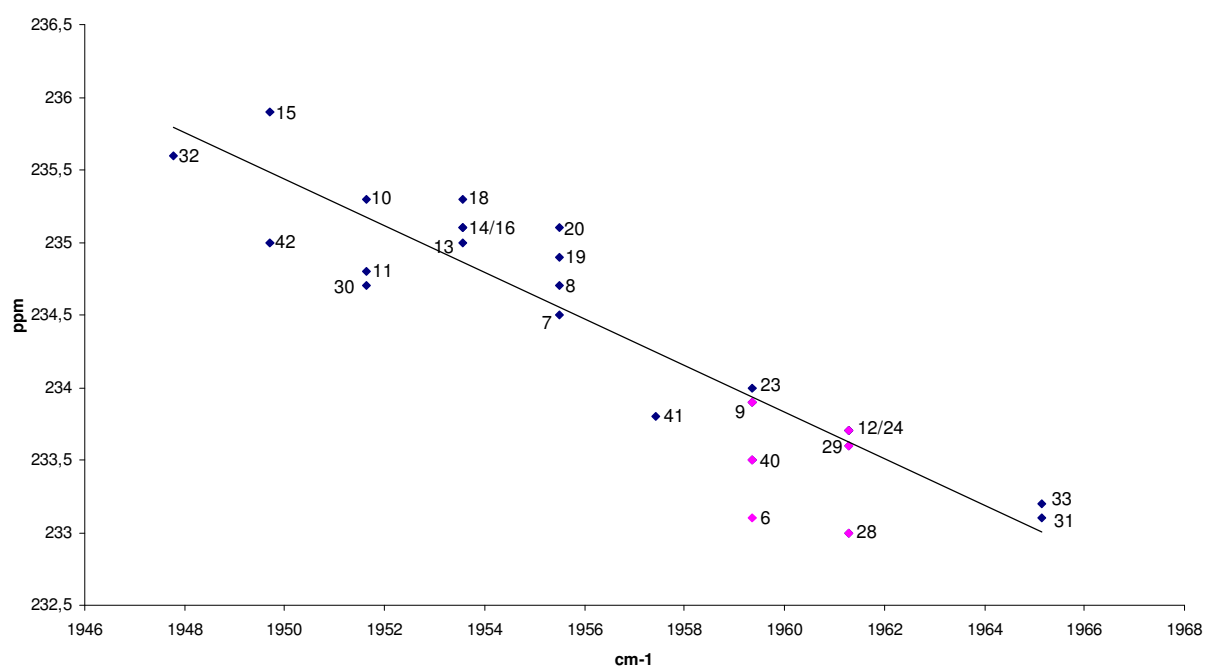


Abb. 34: Zusammenhang zwischen der IR-Absorption der A_1 -Bande und der Verschiebung des Carbonylliganden im ^{13}C -NMR; hervorgehoben die BOC-geschützten Verbindungen

Betrachtet man in Abb. 34 die Differenzen zwischen den Naphthylamin-Komplexisomeren **7/8**, **10/11**, **13/14** und **19/20**, so sind die energetischen Unterschiede in den Edukt- und Produktkomplexen sehr gering, was die beobachtete Ausbildung von Gleichgewichten erklärt.

Der elektronische Einfluß des Aminosubstituenten scheint sich demnach stärker über das Gesamtsystem zu delokalisieren, als es über die bislang bekannten Methoden abzuschätzen war oder aber der Einfluß des starken Aminodonors an C-7 entspricht zufälligerweise nahezu der Summe der Einflüsse der Substituenten an C-1 bis C-4. Für letzteres spricht die Tatsache, daß innerhalb der Isomerenpaare der am zentralen Ring aminosubstituierten Phenanthrensysteme **30/31** und **32/33** die Chromatome deutlich unterschiedlich elektronenreich sind. Die auf den unsubstituierten Ring umgelagerten Komplexisomere **31** und **33** finden sich signifikant in den Bereich der elektronenärmeren Komplexe verschoben, was darauf hindeutet, daß der Einfluß des Aminodonors auf die benachbarten Ringe nur gering ist. Die kinetisch stabilen Komplexisomere **30** und **32**, die ein zu den Naphthalenkomplexen vergleichbares Substitutionsmuster aufweisen, finden sich diesen vergleichbar unter den elektronenreichen Komplexen.

Neben den nur in der Schmelze realisierbaren Umlagerungen der Systeme **30/31** und **32/33** stellt man auch für die Isomerenpaare **10/11**, **15/16** und **23/24**, entgegen der angestellten Vermutung zu Beginn dieser Arbeit, einen deutlichen Trend der Umlagerung hin zu den elektronenärmeren Komplexen fest, wenngleich auch im Fall von **10/11** die Unterschiede nicht groß und nur über die δ_{CO} -Verschiebung erkennbar sind.

Erweitert man den Datensatz um Isomerenpaare aus bereits publizierten haptotropen Umlagerungen (Abb. 35)¹⁰¹, so verdeutlicht sich dieser Trend.

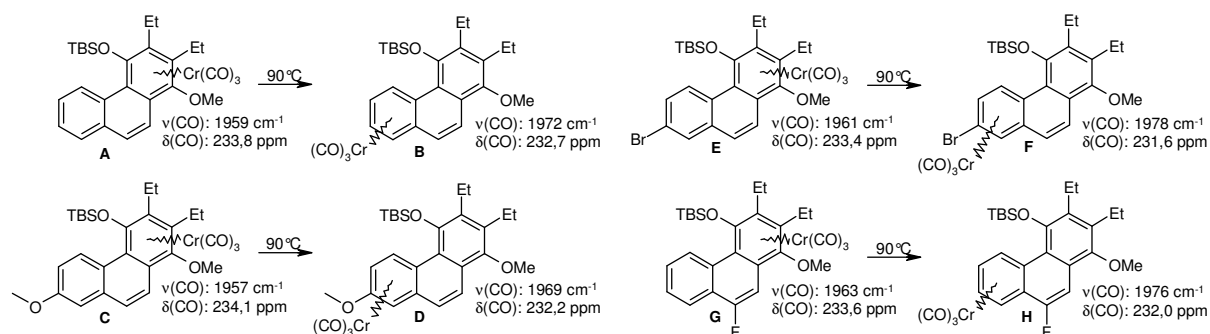


Abb. 35: Vergleichssysteme für die haptotrope Umlagerung

In allen Fällen kann auch hier die von *Hunter et al.* beobachtete Korrelation der δ_{CO} -Werte und der ν_{CO} -Absorptionszahlen bestätigt werden (Abb. 36), was wiederum eine Einordnung der unterschiedlich elektronenreichen Chromatome erlaubt.

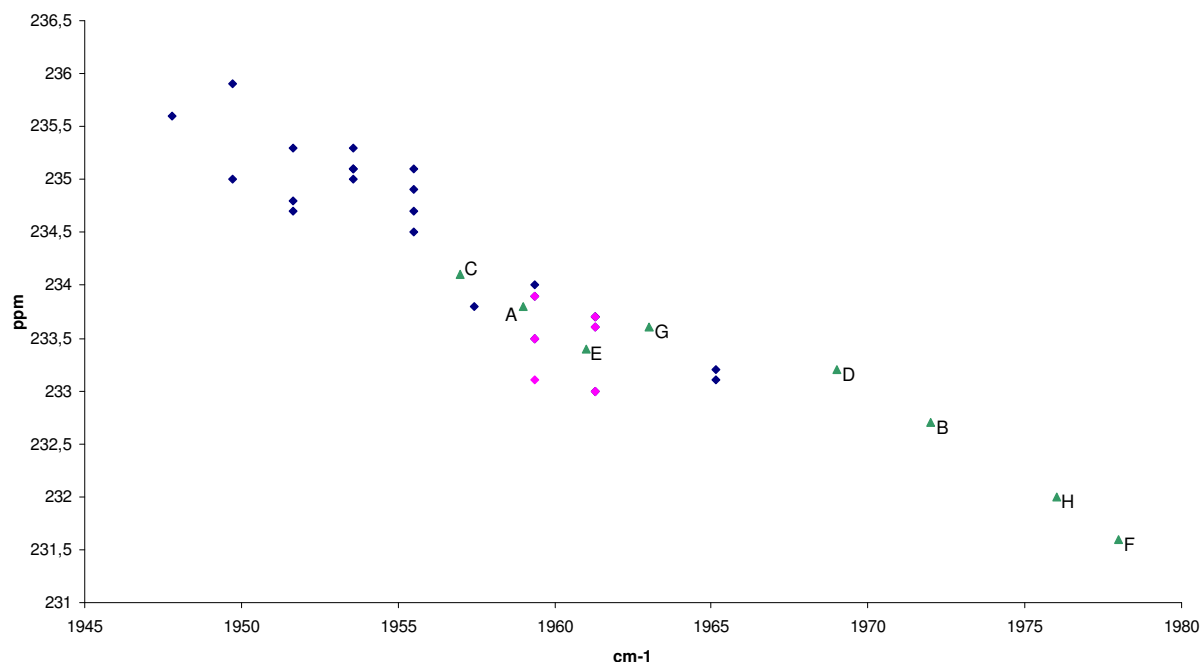
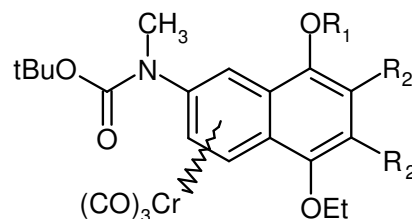


Abb. 36: Korrelation zwischen ν_{CO} und δ_{CO} für eigene und literaturbekannte Komplexisomere

Man erkennt deutlich, daß in diesen Fällen durch die Abwesenheit eines starken π -Donors wie der Aminofunktion, die Komplexe generell elektronenärmer sind; sie sind durchweg im unteren Bereich des Graphen angesiedelt. Dennoch kann man auch an diesen Systemen erkennen, daß in den Umlagerungen jeweils das am Chromfragment elektronenärmere Komplexisomer (**B**, **D**, **F**, **H**) favorisiert wird, was wiederum darauf hindeutet, daß in den haptotropen Umlagerungsreaktionen bevorzugt dasjenige Komplexisomer gebildet wird, in dem das Chromkomplexfragment entgegen der angestellten Vermutung nicht den elektronenreicheren sondern den elektronenärmeren Ring komplexiert.

Gegen einen generellen Trend in diese Richtung spricht allerdings das Ausbleiben der Umlagerung in den BOC-geschützten Naphthylaminen **6**, **9** und **12** sowie dem BOC-geschützten Aminophenanthren **40**¹¹⁵. Dies ließe sich dann, schließt man sterische Gründe aus, nur erklären, wenn man davon ausgeht, daß das postulierte umgelagerte Isomer (s. Grafik) elektronenreicher ist als die Ausgangsverbindung, in dem das Chromkomplexfragment den phenolischen Ring komplexiert, was als sehr unwahrscheinlich gelten kann.



¹¹⁵ **28** und **29** sollten gesondert betrachtet werden, da hier selbst die entschützten Verbindungen nur intermolekular in der Schmelze zur „Umlagerung“ zu bewegen sind.

Weiterhin findet man ein Isomerenpaar – das System **41/42** – in dem die Umlagerung deutlich entgegen dem augenscheinlichen Trend verläuft; das in der Umlagerung gebildete Komplexisomer **42** ist nach den ν_{CO} - und δ_{CO} -Werten deutlich elektronenreicher als der Ausgangskomplex **41** und folgt damit als einer der wenigen Komplexe der erwarteten Vorzugsrichtung. Analoge Beobachtungen machte auch *Oprunenko et al.* in einer Reihe von monosubstituierten Naphthalenkomplexen, deren Umlagerung Gleichgewichte bildet, in denen das Komplexisomer mit den größeren Verschiebungswerten im NMR, also das elektronenreichere Isomer, in höheren Anteilen vorliegt¹¹⁶.

Die vorliegenden Daten erlauben somit keine abschließende Aussage, die eine Vorhersage der Umlagerungsrichtung in Bezug auf den elektronischen Haushalt des Chromatoms innerhalb der Komplexisomere ermöglicht. Auch wenn der weitaus größte Teil der Umlagerungsreaktionen hin zu den am Chromatom elektronenärmeren Komplexisomeren verläuft, so gibt es dennoch Ausnahmen von dieser Regel, die mit den vorliegenden Daten nicht befriedigend erklärt werden können und somit einer allgemeingültigen Aussage entgegenstehen. Ein eventuell vorhandener elektronischer Effekt hin zu den elektronenreicheren Ringen, wie er anhand der Umlagerungen innerhalb monosubstituierter Naphthalenderivate von *Oprunenko et al.* vermutet wurde und Ausgangspunkt dieser Arbeit war, wird in höher substituierten aromatischen Systemen zumeist von anderen Effekten überlagert, wobei sterische Aspekte eine herausragende Rolle zu spielen scheinen. Da es leider bis zuletzt nicht gelang, eine Röntgenstruktur der Verbindung **20** zu erhalten, können die realen sterischen Gegebenheiten in diesem Komplex und somit die tatsächliche Entsprechung zu den BOC-geschützten Verbindungen nicht beurteilt werden. Als Grundlage für eine entsprechende Abschätzung müssen daher die DFT-Berechnungen dienen und es kann daher nicht als sicher gelten, daß die sterische Einschränkung, die das BOC-Fragment auf die Umlagerung des Chromtripods ausübt, wirklich durch die TIPS-Gruppe simuliert werden kann. Die unterbleibende Umlagerung innerhalb der BOC-geschützten Verbindungen kann somit auch einem sterischen Effekt der BOC-Schutzgruppe geschuldet sein, womit ein elektronischer Effekt als treibende Kraft nicht mehr notwendigerweise diskutiert werden muß¹¹⁷. Um den rein elektronischen Effekt beobachten zu können, würde sich die

¹¹⁶ vergleiche hierzu ^{62a}; es wurden keine IR-Daten angegeben, diese können jedoch anhand der Regressionsgeraden extrapoliert werden.

¹¹⁷ Dennoch verringert die Aminofunktionalisierung der Naphthalenkomplexe die Aktivierungsenergie der Umlagerung signifikant, was sich an den geringeren Reaktionstemperaturen zeigt.

Untersuchung eines Komplexes anbieten, in dem das Chromkomplexfragment zwischen zwei alternativen Zuständen wählen könnte; eine mögliche Variante zeigt Abb. 37.

Diese Untersuchungen erscheinen allerdings nur vom akademischen Standpunkt aus interessant, da die praktische Anwendbarkeit auf wenige, zumeist wohl geringsubstituierte Verbindungen beschränkt sein wird. Eine Weiterentwicklung der elektronischen

Steuerung hin zu reversiblen oder allgemein steuerbaren Umlagerungen, die präparativ im

Sinne eines Templates anwendbar sein könnten, wäre auf diesem Weg nur schwierig zu realisieren und würde wohl in den meisten Fällen mit schwer kalkulierbaren sterischen Aspekten des Molekülgerüsts interferieren.

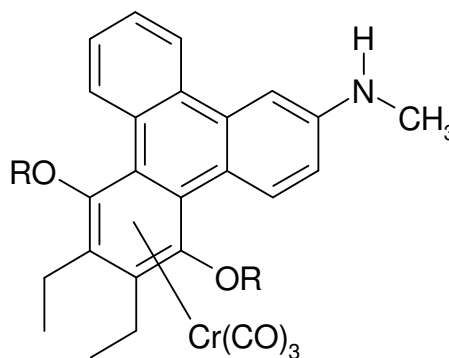


Abb. 36: Komplex mit zwei alternativen Umlagerungswegen

D. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechniken

Soweit dies nicht anders angegeben ist, wurden alle metallorganischen Arbeiten in trockenen, im Vakuum ausgeheizten Schlenkrohren unter Inertgasbedingungen (Argon) durchgeführt. Die durchgeführten Benzanellierungsreaktionen und die präparativen Umlagerungsreaktionen wurden in speziell dafür angefertigten Schlenkrohren mit einem oben anliegenden Kühlmantel (Benzanellierungsschlenk) durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittel Diethylether (Et_2O), Petrolether 40/60 (PE), Dichlormethan (CH_2Cl_2), Methanol (MeOH), Tetrahydrofuran (THF), Ethylacetat (EtOAc) und tert.-Butylmethylether (TBME) wurden durch Destillation unter Argonatmosphäre über einem geeigneten Trocknungsmittel getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Triethylamin (NEt_3) wurde über Kaliumhydroxid, 2,6-Lutidin über Calciumhydrid getrocknet und mit Argon gesättigt. CDCl_3 , CD_2Cl_2 und kleinere Mengen Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden durch drei Entgasungszyklen („freeze, pump and thaw“) mit Argon gesättigt und in der Dunkelheit kühl gelagert.

Sämtliche Temperaturangaben bei Tieftemperaturarbeiten beziehen sich auf die Temperatur des verwendeten Kältebades.

2. Chromatographische Verfahren

2.1. Säulenchromatographie

Soweit dies nicht anders angegeben ist, wurde für die säulenchromatographische Aufreinigung der dargestellten Verbindungen Kieselgel der Firma *Machery Nagel* (Typ MN 60, Korngröße 0,015 – 0,025 mm) verwendet. Metallorganische Verbindungen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Kühlung bei -10°C und unter Inertgasbedingungen bei

einem positiven Argon-Druck von etwa 0,4 bar chromatographiert, wobei dem Laufmittel 0,5% NEt_3 zugesetzt wurde. Das verwendete Kieselgel wurde vorher etwa 60min im Ölpumpenvakuum von Restluft befreit.

2.2. Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie erfolgte an käuflichen DC-Platten der Firma *Merck* (Kieselgel, Typ 60 F₂₅₄). Die Detektion der Substanzen erfolgte, soweit sie nicht durch Eigenfärbung erkennbar waren, mittels einer Strahlungsquelle der Wellenlängen $\lambda = 254 \text{ nm}$ und $\lambda = 366 \text{ nm}$. Das verwendete Laufmittel entsprach in allen Fällen dem für die Säulenchromatographie gewählten Eluens. Das Verfahren der Dünnschichtchromatographie wird im Folgenden mit DC abgekürzt.

3. Analytik

3.1. IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden unter Verwendung einer Natriumchlorid-Küvette an einem *Nicolet 550* FT-IR-Spektrometer gemessen. Die verwendeten Abkürzungen zur Charakterisierung der Banden sind:

vs	-	sehr stark
s	-	stark
m	-	mittelstark
w	-	schwach
sh	-	Schulter
b	-	breit

3.2. NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen sowie die Messung der DEPT135-Spektren wurden an Spektrometern der Typen DRX 500, AM 400 und AM 300 der Firma *Bruker* in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* durchgeführt. Die verwendeten Abkürzungen zur Charakterisierung der Signale sind:

s	-	Singulett
d	-	Dublett
t	-	Triplett
pt	-	Pseudotriplett
q	-	Quartett
sept		Septett
m	-	Multiplett
b		breit

3.3. Massenspektrometrie

Massenspektren wurden unter Verwendung der Elektronenstoßionisation (70 eV) mit Hochauflösung an einem Gerät des Typs MS 50 der Firma *Kratos* in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* gemessen.

3.4. Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden in der Röntgenographischen Abteilung des Institutes für Anorganische Chemie der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* an einem Vierkreisdiffraktometer vom Typ Kappa CCD der Firma *Enraf-Nonius* durchgeführt.

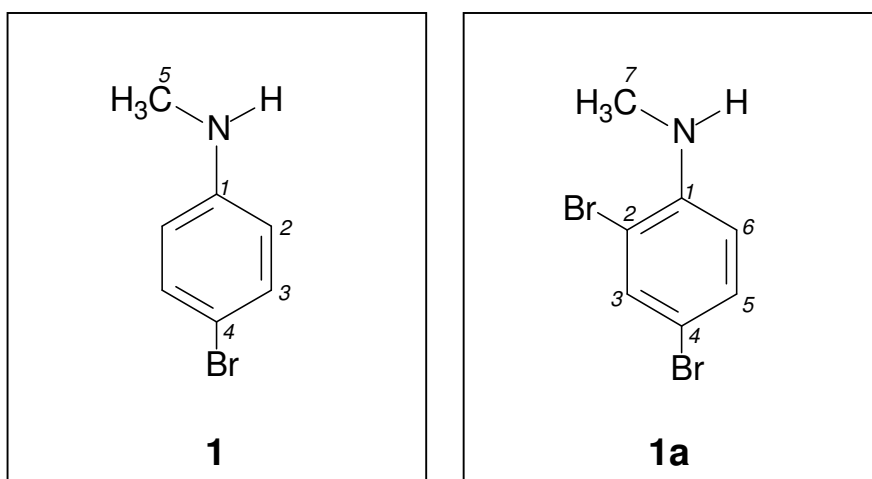
4. Verwendete Substanzen

Die als Edukt eingesetzten Anilin- und Naphthylaminderivate, Di-tert.-butyldicarbonat (BOC_2O), sowie Hexacarbonylchrom(0) ($\text{Cr}(\text{CO})_6$), Diphenylethin (Tolan) und Triethyloxonium-Tetrafluoroborat (Et_3OBF_4) wurden in käuflicher Reinheit ohne vorherige Aufreinigung eingesetzt. Das verwendete n-Butyllithium wurde als fertige 1,6M-Lösung in versiegelten Flaschen unter N_2 -Schutzgasatmosphäre von der Firma *Acros* bezogen. Das verwendete 3-Hexin, Acetylbromid, Triisopropylsilyl-Triflat (TIPSOTf), tert.-Butyldimethylsilyl-Triflat (TBSOTf), Trimethylsilyl-Triflat (TMSOTf), Methyl-Triflat (MeOTf), Methyljodid (MeI), Natriumhydrid (NaH) und Tetra-*N*-butylammoniumfluorid (NBu_4F) wurde im Argon-Gegenstrom entnommen und eingesetzt.

5. Darstellung und Identifizierung der beschriebenen Verbindungen

5.1. Vorstufensynthesen zu den Naphthylamin-Derivaten

5.1.1. 4-Brom-*N*-methylanilin (**1**) und 2,4-Dibrom-*N*-methylanilin (**1a**)



In einem 1l-Rundkolben werden 2,3 ml (43 mmol, 1eq.) Brom in 500 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und bei –78°C 5,44 ml (50 mmol, 1,16 eq.) *N*-Methylanilin in einem Guß zugegeben, wobei sich die Lösung schlagartig entfärbt.

Durch zweimaliges Waschen mit je 100 ml 0,4M-NaOH-Lösung wird neutralisiert, das Reaktionsgemisch anschließend mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und am Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Der Rückstand wird im Vakuum bei 2·10⁻² mbar destilliert:

Temperatur	Fraktion
31°C	Edukt
68°C	1
86°C	1a

Alternativ kann der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Man erhält **1** als weißen Feststoff in 67% Ausbeute (28,8 mmol, 5,4g) bezogen auf Br₂ und **1a** als hellgelbes Öl in 33% Ausbeute (7 mmol, 1,9g) bezogen auf Br₂.

5.1.1.1. Analytik zu 4-Brom-N-methylanilin (1)

Ausbeute: 67%

Molmasse: 186,05 g/mol

R_f-Wert: 0,32 (PE:CH₂Cl₂ = 1:1 + 5%o NEt₃)

GC-MS: t_R = 5,9 min

¹H-NMR: (300MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,16 (d, 8,7 Hz, 2H, 3/3'-H); 6,38 (d, 8,7 Hz, 2H, 2/2'-H); 3,60 (s, 1H, N-H); 2,71 (s, 3H, 5-CH₃).

¹³C-NMR: (75MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 148,6 (C-1); 132,5 (C-3/3'); 114,6 (C-2/2'); 109,4 (C-4); 31,3 (C-5).

DEPT 135: (75MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 132,5; 114,6; 31,3.

MS (EI): m/z = 185/187 (100%) [M⁺]; 184/186 (73%) [M⁺ - H]; 105 (36%) [M⁺ - H - Br]; 77 (19%) [C₆H₅⁺].

HR-MS: berechnet für C₇H₈BrN 184,984010, gefunden 184,9843.

5.1.1.2. Analytik zu 2,4-Dibrom-N-methylanilin (1a)

Ausbeute: 15%

Molmasse: 264,94 g/mol

R_f-Wert: 0,59 (PE:CH₂Cl₂ = 1:1 + 5%o NEt₃)

GC-MS: t_R = 7,6 min

$^1\text{H-NMR}$: (300MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,39 (d, 1,7 Hz, 1H, 3-H); 7,14 (dd, 8,7/1,7 Hz, 1H, 5-H); 6,30 (d, 8,7 Hz, 1H, 6-H); 4,19 (s, 1H, N-H); 2,70 (s, 3H, 7- CH_3).

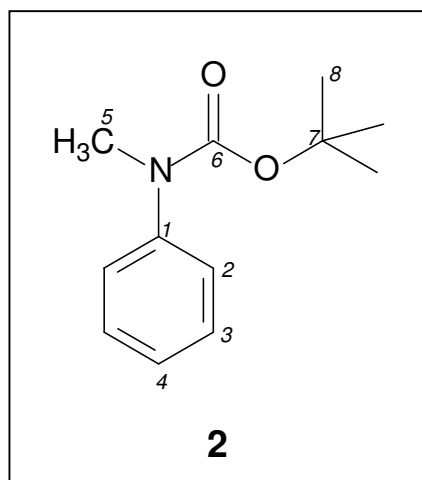
$^{13}\text{C-NMR}$: (75MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 145,6 (C-1); 134,6 (C-3); 131,8 (C-5); 112,2 (C-6); 110,3 (C-2/4); 108,3 (C-2/4); 31,1 (C-7).

DEPT 135: (75MHz, CDCl_3); CH/ CH_3 : δ [ppm] = 134,6; 131,8; 112,2; 31,1.

MS (EI): m/z = 263/265/267 (62%/36%/4%) [M^+]; 262/264/266 (53%/100%/51%) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 186/184 (35%/41%) [$\text{M}^+ - \text{Br}$]; 183/185 (31%/31%) [$\text{M}^+ - \text{Br} - \text{H}$]; 105 (7%) [$\text{M}^+ - 2\text{Br}$]; 77 (7%) [C_6H_5^+].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}$ 262,894521, gefunden 262,8947.

5.1.2. *N-tert.-Butyloxycarbonyl-N-methylaminobenzol* (2)



Allgemeine Arbeitsvorschrift für die BOC-Schützung der Aminoverbindungen⁷⁶

In einem 250 ml Rundkolben werden 0,1 mol (1 eq.) des aromatischenamins gelöst in 80 ml *tert.*-Butanol (tBuOH) vorgelegt und bei Raumtemperatur unter starkem Rühren eine Lösung von 21,9g (0,1 mol, 1 eq.) BOC_2O in 35 ml tBuOH zugetropft. Man läßt über Nacht nachrühren, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (40°C, 50mbar) und erhält das Produkt als gelbliche, ölige Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute.

Ausbeute: quantitativ

Molmasse: 207,27 g/mol

GC-MS: $t_R = 6,4$ min

$^1\text{H-NMR}$: (300MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,18-6,70 (m, 5H, Ph-H); 3,10 (s, 3H, 5- CH_3); 1,32 (s, 9H, 8- CH_3).

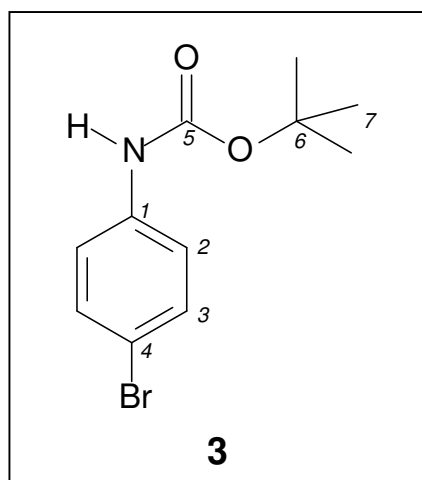
$^{13}\text{C-NMR}$: (75MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 154,9 (C-6); 144,2 (C-1); 128,8 (C-3/3'); 125,8 (C-2/2'); 125,6 (C-4); 80,3 (C-7); 37,5 (C-5); 28,6 (C-8).

DEPT 135: (75MHz, CDCl_3); CH/ CH_3 : δ [ppm] = 128,8; 125,8; 125,6; 37,5; 28,6.

MS (EI): $m/z = 207$ (16%) [M^+]; 151 (100%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten}$]; 134 (26%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten} - \text{OH}$]; 107 (77%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten} - \text{CO}_2$]; 106 (48%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten} - \text{COOH}$]; 77 (18%) [C_6H_5^+]; 57 (55%) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ 207,1259, gefunden 207,1258.

5.1.3. 4-Brom-*N-tert.*-butyloxycarbonylaminobenzol (**3**)



Verbindung **3** wird nach der *Allgemeinen Arbeitsvorschrift* (vgl. D.5.1.2) ausgehend vom käuflichen 4-Bromanilin (Fluka) dargestellt.

Ausbeute: quantitativ

Molmasse: 272,14 g/mol

GC-MS: $t_R = 8,4$ min

$^1\text{H-NMR}$: (300MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,33 (d, 8,9 Hz, 2H, H-3,3'); 7,20 (d, 8,9 Hz, 2H, H-2,2'); 6,48 (br, 1H, N-H); 1,47 (s, 9H, 7- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 153,2 (5-C); 138,2 (1-C); 132,5 (3/3'-C); 120,8 (2/2'-C); 116,1 (4-C); 81,6 (6-C); 28,9 (7-C).

DEPT 135 (75MHz, CDCl_3); CH/ CH_3 : δ [ppm] = 132,5; 120,8; 28,9.

MS (EI): $m/z = 271/273$ (18%) [M^+]; 215/217 (70%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten}$]; 197/199 (87%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten} - \text{H}_2\text{O}$]; 171/173 (90%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten} - \text{CO}_2$]; 155/157 (2%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten} - \text{CO}_2 - \text{NH}_2$]; 57 (100%) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$ 271,020790, gefunden 271,0211.

5.1.4. 4-Brom-*N*-tert.-butyloxycarbonyl-*N*-methyaminobenzol (**4**) und 2,4-Dibrom-*N*-tert.-butyloxycarbonyl-*N*-methyaminobenzol (**4a**)

Die Darstellung von **4** erfolgt durch Bromierung von **2** analog der Vorschrift zur Darstellung von **1** (vgl. D.5.1.), wobei man **4a** als Nebenprodukt in wechselnden Anteilen erhält. Alternativ kann **4** aus **1** durch BOC-Schützung analog der *Allgemeinen Arbeitsvorschrift* (vgl. D.5.1.2.) in 90% Ausbeute erhalten werden, wobei man **4a** durch die Verunreinigung von **1** mit **1a** erhält.

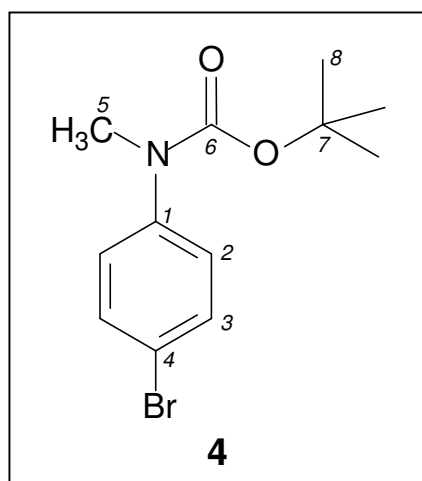
Praktisch wurde daher zumeist eine Methylierung von **3** analog einer literaturbekannten Vorschrift⁷⁸ durchgeführt, da **4a** in diesem Fall nicht als Nebenprodukt auftrat.

Zu einer Lösung von 13,6g (50 mmol, 1eq.) *N*-tert.-Butyloxycarbonyl-4-bromanilin (**3**) in 400 ml DMF (enthalten 0,136% H_2O) werden bei 0°C im Eisbad 2,17g (67 mmol, 1,35 eq.) NaH innerhalb von 15 min in mehreren Portionen zugegeben und anschließend weitere

45 min nachgerührt. Über einen Tropftrichter werden 9,33 ml (150 mmol, 3 eq.) MeI zugetropft und die Reaktion unter Auftauen auf RT innerhalb von 3 h vervollständigt.

Durch Zugabe von 400 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung werden nichtumgesetzte Reaktanden neutralisiert und das Reaktionsgemisch anschließend viermal mit je 250 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:CH₂Cl₂ = 1:1 + 5%o NEt₃) erhält man **4** als hellbraunes Öl, welches im Kühlschrank nach einigen Tagen erstarrt.

5.1.4.1. Analytik zu 4-Brom-N-tert.-butyloxycarbonyl-N-methylaminobenzol (**4**)



Ausbeute: 85%

R_f-Wert: 0,34 (PE:CH₂Cl₂ = 1:1 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 286,16 g/mol

GC-MS: t_R = 7,8 min

¹H-NMR: (400MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,42 (d, 8,8Hz, 2H, H-2/2'); 7,11 (d, 8,8Hz, 2H, H-3/3'); 3,23 (s, 3H, 5-CH₃); 1,44 (s, 9H, 8-CH₃).

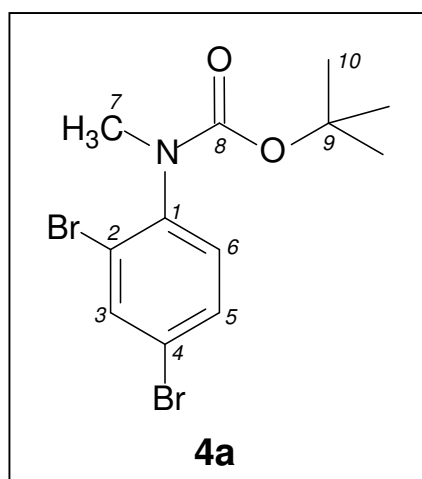
¹³C-NMR: (100MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 155,1 (C-6); 143,6 (C-1); 132,3 (C-3/3'); 127,7 (C-2/2'); 119,1 (C-4); 81,3 (C-7); 37,8 (C-5); 28,9 (C-8).

DEPT 135 (100MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 132,3; 127,7; 37,8; 28,9.

MS (EI): m/z = 285/287 (2%) [M⁺]; 229/231 (14%) [M⁺ - Isobuten]; 212/214 (4%) [M⁺ - Isobuten - OH]; 207 (15%) [M⁺ - Br + H]; 185/187 (12%) [M⁺ - Isobuten - CO₂]; 184/186 (6%) [M⁺ - Isobuten - CO₂ + H]; 151 (100%) [M⁺ - Isobuten - Br + H]; 134 (28%) [M⁺ - Isobuten - OH - Br + H]; 107 (68%) [M⁺ - Isobuten - CO₂ - Br + H]; 106 (38%) [M⁺ - Isobuten - CO₂ - Br]; 77 (18%) [C₆H₅⁺]; 57 (91%) [C(CH₃)₃⁺].

HR-MS: berechnet für C₁₂H₁₆BrNO₂ 285,036440, gefunden 285,0360.

5.1.4.2. Analytik zu 2,4-Dibrom-N-tert.-butyloxycarbonyl-N-methylaminobenzol (4a)



Ausbeute: Nebenprodukt in wechselnden Anteilen

R_f-Wert: 0,24 (PE:CH₂Cl₂ = 1:1 + 5% NEt₃)

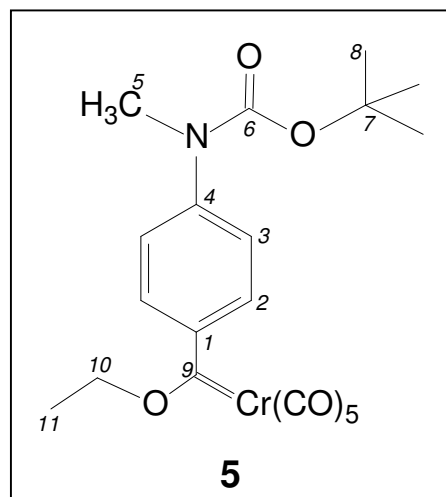
Molmasse: 365,06 g/mol

¹H-NMR: (400MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,43 (d, 2,1 Hz, 1H, 3-H); 7,18 (dd, 8,7/2,1 Hz, 1H, 5-H); 6,37 (d, 8,7 Hz, 1H, 6-H); 2,77 (s, 3H, 7-CH₃); 1,38 (s, 18H, 10-CH₃).

¹³C-NMR: (100MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 152,8 (C-8); 145,7 (C-1); 134,7 (C-3); 131,8 (C-5); 112,2 (C-6); 110,3 (C-2/4); 108,4 (C-2/4); 81,5 (C-9); 31,1 (C-7); 28,5 (C-10).

DEPT 135 (100MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 134,7; 131,8; 112,2; 31,1; 28,5

5.1.5. Pentacarbonyl[4-(*N*-methyl-*N*-*tert*-butoxycarbonyl)aminophenyl]ethoxy-carben]chrom(0) (5)



In einem Schlenkrohr werden 5 mmol (1,4g; 1 eq.) **4** und 5,5 mmol (1,2g; 1,1 eq.) Cr(CO)₆ in 50 ml THF zu einer 0,1M-Lösung gelöst. Bei –78°C werden 5,5 mmol (3,4 ml; 1,1 eq.) einer 1,6M-nBuLi-Lösung langsam zugetropft und die sich bildende hellgelbe Lösung anschließend 10 min bei –78°C und 30 min im Eisbad nachgerührt. Man erhält eine hellbraune Lösung. Das THF wird im Hochvakuum entfernt und der gelbbraune Rückstand in 50 ml CH₂Cl₂ zu einer dunkelbraunen Lösung aufgenommen. Bei –20°C erfolgt die Zugabe von 7,5 mmol (1,4g; 1,5 eq.) festem Triethyloxonium-tetrafluoroborat (Et₃OBF₄), wobei schnelle Rotfärbung zu beobachten ist. Nach beendeter Ethylierung wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch bei –10°C (PE:CH₂Cl₂ = 1:4 + 5%o NEt₃, –10°C) aufgereinigt. Man erhält 1,5g (3,45 mmol) eines roten Feststoffs.

Ausbeute: 83%

R_f-Wert: 0,42 (PE:CH₂Cl₂ = 1:4 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 455,36 g/mol

IR (Et₂O): 2059,6 (m), 1984,4 (w), 1947,8 (vs) cm^{–1}.

$^1\text{H-NMR}$: (400MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,35 (d, 8,7 Hz, 2H, H-3/3'); 7,23 (d, 8,7 Hz, 2H, H-2/2'); 4,96 (q, 7,0 Hz, 2H, 10- CH_2); 3,20 (s, 3H, 5- CH_3); 1,59 (t, 7,0 Hz, 3H, 11- CH_3); 1,39 (s, 9H, 8- CH_3).

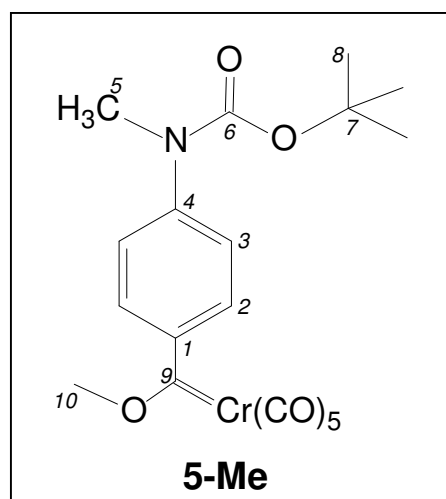
$^{13}\text{C-NMR}$: (100MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 344,9 (C-9); 224,7 ($\text{Cr-CO}_{\text{trans}}$); 217,0 ($\text{Cr-CO}_{\text{cis}}$); 154,7 (C-6); 150,2 (C-4); 146,9 (C-1); 125,8 (C-3); 124,5 (C-2); 81,6 (C-7); 77,7 (C-10); 37,3 (C-5); 28,8 (C-8); 15,7 (C-11).

DEPT 135 (100MHz, CDCl_3); CH/CH_3 : δ [ppm] = 125,8; 124,5; 37,3; 28,8; 15,7; CH_2 : δ [ppm] = 77,7.

MS (EI): m/z = 455 (3%) [M^+]; 427 (5%) [$\text{M}^+ - \text{CO}$]; 399 (3%) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$]; 371 (4%) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$]; 343 (29%) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$]; 315 (100%) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$]; 259 (23%) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{Isobuten}$]; 215 (3%) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{Isobuten} - \text{CO}_2$]; 202 (35%) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{Isobuten} - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{C}_{\text{carben}}$]; 77 (2%) [C_6H_5^+]; 57 (14%) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{CrNO}_8$ 455,067226, gefunden 455,0672.

5.1.6. Pentacarbonyl[(4-(*N*-methyl-*N*-*tert*-butyloxycarbonyl)aminophenyl)methoxycarben]chrom(0) (5-Me)



3,3 ml (5 mmol, 2 eq.) einer 1,5M-Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan werden vorgelegt und bei -78°C werden 715mg (2,5 mmol, 1 eq.) **4** gelöst in 2,5 ml TBME langsam zugetropft. Man läßt 10 min nachrühren und gibt dann eine auf -78°C vorgekühlte Suspension von

550 mg $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 25 ml TBME dazu. Das Reaktionsgemisch wird anschließend je 30 min bei -78°C , 0°C und RT nachgerührt.

Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der gelbe Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und bei -20°C 443 mg (3 mmol, 1,2 eq.) festes Trimethyloxonium-tetrafluoroborat im Argon-Gegenstrom zugegeben. Es wird 30 min bei -20°C und anschließend bei RT gerührt, bis im DC vollständiger Umsatz erkennbar ist.

Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (CH_2Cl_2 + 5% NEt_3 , -7°C). Man erhält 326 mg (0,74 mmol) **5-Me** als roten Feststoff.

Ausbeute: 30%

R_f-Wert: 0,38 (CH_2Cl_2 + 5% NEt_3)

Molmasse: 441,36 g/mol

IR (CHCl_3): 2059,6 (m), 1984,4 (w), 1943,9 (vs) cm^{-1} .

^1H -NMR: (500MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,49 (d, 8,4 Hz, 2H, H-3/3'); 7,33 (d, 8,4 Hz, 2H, H-2/2'); 4,82 (s, 3H, 10- CH_3); 3,32 (s, 3H, 5- CH_3); 1,50 (s, 9H, 8- CH_3).

^{13}C -NMR: (125MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 346,6 (C-9); 224,6 ($\text{Cr-CO}_{\text{trans}}$); 217,1 ($\text{Cr-CO}_{\text{cis}}$); 154,8 (C-6); 150,0 (C-4); 147,3 (C-1); 126,3 (C-3); 124,4 (C-2); 81,8 (C-7); 67,9 (C-10); 37,4 (C-5); 28,9 (C-8).

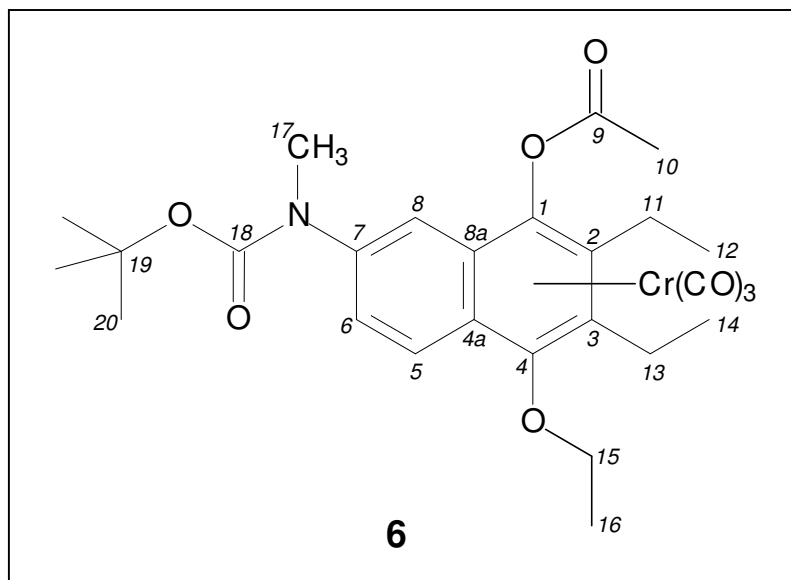
DEPT 135 (125MHz, CDCl_3); CH/ CH_3 : δ [ppm] = 126,3; 124,4; 67,9; 37,4; 28,9.

MS (EI): m/z = 441 (0,5%) [M^+]; 413 (3%) [$\text{M}^+ - \text{CO}$]; 385 (2%) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$]; 357 (1%) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$]; 329 (13%) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$]; 301 (38%) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$]; 245 (21%) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$ -Isobuten]; 215 (3%) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$ -Isobuten - CO_2]; 202 (35%) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$ -Isobuten - OCH_3 - C_{carben}]; 77 (10%) [C_6H_5^+]; 57 (100%) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{CrNO}_8$ 441,051577, gefunden 441,0512.

5.2. Benzanellierung zu den Naphthylamin-Derivaten

5.2.1. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(*N*-tert.-butoxycarbonyl-*N*-methyl)amino-1-acetoxy-4-ethoxy-2,3-diethylnaphthalen]chrom(0) (**6**)



In einem Benzanellierungsschlenkrohr werden 620 mg (1,4 mmol, 1 eq.) **5** und 0,78 ml (6,8 mmol, 5 eq.) 3-Hexin in CH_2Cl_2 zu einer 0,4M-Lösung angesetzt und in drei Zyklen „freeze, pump and thaw“ von Sauerstoffresten befreit. Anschließend wird in einem vortemperierten Ölbad bei 50°C refluxiert, bis im IR das Edukt vollständig zum Hydrochinon abreagiert hat. Das Lösungsmittel und nichtumgesetztes Alkin werden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Bei –30°C wird eine etwa 0,5M-Lösung von 0,1 ml (1,5 mmol, 1,1 eq.) Acetylbromid in CH_2Cl_2 zugetropft. Man läßt auftauen, entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum und reinigt säulenchromatographisch auf ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/\text{EtOAc} = 7000:100:3 + 5\% \text{ NEt}_3$, –10°C). Man erhält das Produkt als roten Feststoff in 88% Ausbeute (650 mg, 1,2 mmol).

Ausbeute: 88%

R_F-Wert: 0,54 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/\text{EtOAc} = 7000:100:3 + 5\% \text{ NEt}_3$)

Molmasse: 551,56 g/mol

IR (CH_2Cl_2): 1959 (s, A_1), 1882 (m, E) cm^{-1} .

Die Umsetzung zum Hydrochinon erfolgt ausgehend von 1,2g (2,6 mmol; 1 eq.) **5** und 1,5 ml (13 mmol, 5 eq.) 3-Hexin analog der Arbeitsvorschrift zu **6**. Anschließend läßt man erkalten, entfernt das Lösungsmittel und nichtumgesetztes Alkin im Hochvakuum, nimmt den Rückstand in CH₂Cl₂ auf und tropft dann unter Eiskühlung sukzessive 3,25 ml (5,2 mmol, 2eq.) 1,6M-nBuLi-Lösung und 1,14 ml (10,4 mmol, 4eq.) MeOTf hinzu. Es wird etwa 60min bis zur vollständigen Schützung des Hydrochinons nachgerührt (DC-Kontrolle), anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das verbleibende Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (CH₂Cl₂/Et₂O 70:1 + 5%o NEt₃, -10°C). Man erhält 970 mg (1,85 mmol) eines orangeroten Feststoffs.

Ausbeute: 71%

R_f-Wert: 0,37 (CH₂Cl₂/Et₂O = 70:1 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 523,54 g/mol

IR (Et₂O): 1959 (s, A₁), 1891; 1878 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (400MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,78 (d, 9,3 Hz, 1H, 5-H); 7,50 (d, 1,8 Hz, 1H, 8-H); 7,43 (dd, 1H, 9,3/1,8 Hz, 6-H); 4,04 (dq, 12,9/7,0 Hz, 1H, 14a-CH₂); 4,04 (dq, 12,9/7,0 Hz, 1H, 14b-CH₂); 4,00 (s, 3H, 9-CH₃); 3,35 (s, 3H, 16-CH₃); 2,86-2,71 (m, 2H, 10/12-CH₂); 2,69-2,56 (m, 2H, 10/12-CH₂); 1,55 (t, 7,0 Hz, 3H, 15-CH₃); 1,48 (s, 9H, 19-CH₃); 1,32 (t, 6H, 11/13-CH₃).

¹³C-NMR: (100MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 233,9 (Cr-CO); 154,9 (C-17); 144,7 (C-7); 133,7; 133,3 (C-1; C-4); 128,6 (C-5); 126,1 (C-8); 117,1 (C-6); 108,6; 107,1 (C-2, C-3); 103,1 (C-8a); 98,4 (C-4a); 81,9 (C-18); 74,5 (C-14); 65,9 (C-9); 37,9 (C-16); 28,9 (C-19), 21,6; 21,4 (C-10; C-12); 16,5; 16,4; 16,3 (C-11; C-13; C-15).

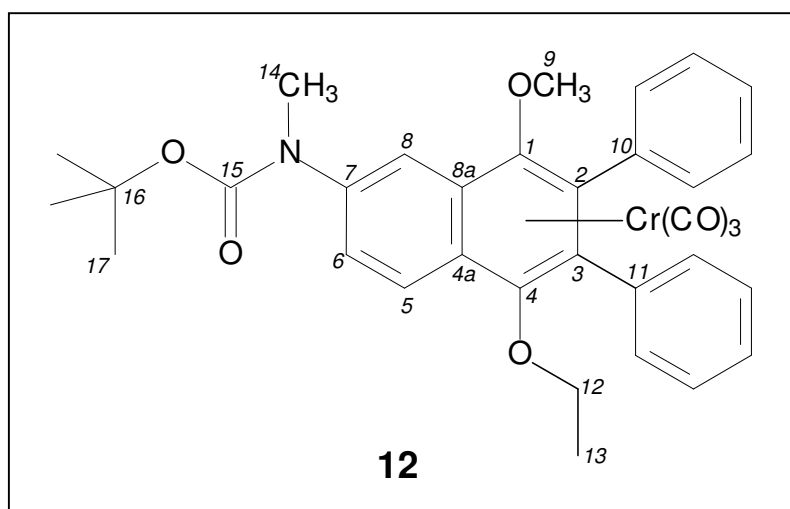
DEPT 135 (100MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 128,6; 126,1; 117,1; 65,9; 37,9; 28,9; 16,5; 16,4; 16,3; CH₂: δ [ppm] = 74,5; 21,6; 21,4.

MS (EI): m/z = 523 (1%) [M⁺]; 439 (8%) [M⁺ - 3CO]; 387 (81%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 331 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten]; 316 (21%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten - CH₃];

302 (81%) [M^+ - $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - Isobuten - C_2H_5]; 287 (60%) [M^+ - $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - Isobuten - CO_2].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{CrNO}_7$ 523,166212, gefunden 523,1665.

5.2.3. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(*N*-*tert*-butyloxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-1-methoxy-2,3-diphenylnaphthalen]chrom(0) (12)



Die Umsetzung zum Hydrochinon erfolgt ausgehend von 550 mg (1,2 mmol; 1 eq.) **5** und 1,0g (6 mmol, 5 eq.) Tolan analog der Arbeitsvorschrift zu **6**. Anschließend läßt man erkalten und tropft unter Eiskühlung sukzessive 1,5 ml (2,4 mmol, 2eq.) 1,6M-nBuLi-Lösung und 0,53 ml (4,8 mmol, 4eq.) MeOTf hinzu. Es wird etwa 60min bis zur vollständigen Schätzung des Hydrochinons nachgerührt (DC-Kontrolle), anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das verbleibende Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (PE/Et₂O = 3:2 + 5%o NEt₃, -10°C). Man erhält 400 mg (0,65 mmol) eines orangeroten Feststoffs.

Ausbeute: 54%

R_f-Wert: 0,38 (PE/Et₂O = 3:2 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 619,63 g/mol

IR (Et₂O): 1961 (s, A₁), 1895; 1878 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (400MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,96 (d, 9,3 Hz, 1H, 5-H); 7,68 (d, 1,8 Hz, 1H, 8-H); 7,50 (dd, 1H, 9,3/1,8 Hz, 6-H); 7,36-7,23 (m, 10H, Ph-H); 3,33 (s, 3H, 9-CH₃); 3,31 (s, 3H, 14-CH₃); 1,42 (s, 9H, 17-CH₃); 1,00 (t, 3H, 13-CH₃).

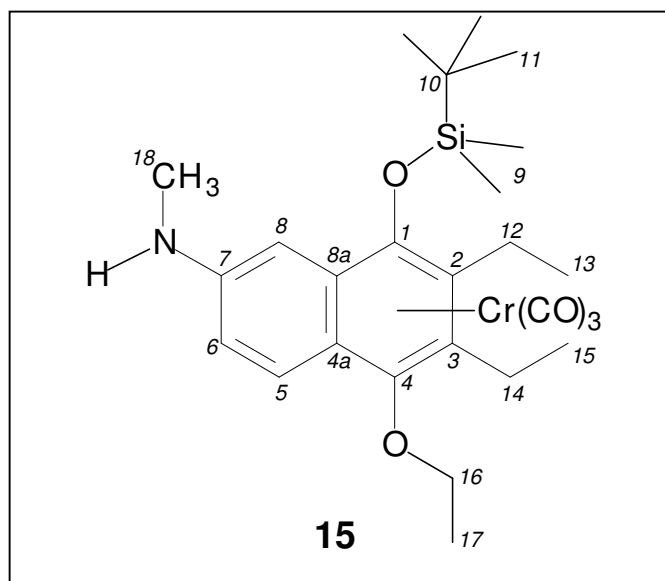
¹³C-NMR: (100MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 233,7 (Cr-CO); 154,8 (C-15); 145,6 (C-7); 133,6; 133,3 (C-10; C-11); 132,5; 132,0 (C-1; C-4); 131,7; 131,6; 129,7 (Ph-C); 128,6 (C-5); 128,5 (Ph-C); 126,5 (C-8); 117,3 (C-6); 106,8; 106,1 (C-2, C-3); 104,0 (C-4a); 99,1 (C-8a); 82,0 (C-16); 73,5 (C-12); 64,3 (C-9); 37,9 (C-14); 28,9 (C-17); 16,1 (C-13).

DEPT 135 (100MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 129,7; 128,6; 128,5; 126,5; 117,3; 64,3; 37,9; 28,9; 16,1; CH₂: δ [ppm] = 73,5.

MS (EI): m/z = 619 (2%) [M⁺]; 535 (25%) [M⁺ - 3CO]; 483 (42%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 427 (62%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten]; 383 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten - CO₂]; 368 (18%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten - CO₂ - CH₃]; 354 [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten - CO₂ - C₂H₅].

HR-MS: berechnet für C₃₄H₃₃CrNO₇ 619,166212, gefunden 619,1690.

5.2.4. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-1-tert.-butyldimethylsilyloxy-4-ethoxy-2,3-diethylnaphthalen]chrom(0) (15)



Die Umsetzung zum Hydrochinon erfolgt ausgehend von 410 mg (0,9 mmol; 1 eq.) **5** und 0,51 ml (4,5 mmol, 5 eq.) 3-Hexin analog der Arbeitsvorschrift zu **6**. Anschließend läßt man erkalten, entfernt das Lösungsmittel und nichtumgesetztes Alkin im Hochvakuum und nimmt den Rückstand in CH₂Cl₂ auf. Bei Raumtemperatur tropft man anschließend im Wasserbad sukzessive 0,87 ml (6,3 mmol, 7 eq.) NEt₃ und 1,65 ml (7,2 mmol, 8eq.) TBSOTf hinzu. Es wird 5h bis zur vollständigen Schützung des Hydrochinons nachgerührt (DC-Kontrolle), anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das verbleibende Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (PE/CH₂Cl₂ 1:5 + 5% NEt₃, -10°C). Man erhält 270 mg (0,44 mmol) eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 49%

R_f-Wert: 0,50 (PE/CH₂Cl₂ 1:5 + 5% NEt₃)

Molmasse: 523,66 g/mol

IR (Et₂O): 1949 (s, A₁), 1878; 1862 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (400MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,66 (d, 9,2 Hz, 1H, 5-H); 6,77 (dd, 9,2/2,0 Hz, 1H, 6-H); 6,40 (d, 2,0 Hz, 1H, 8-H); 4,19 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 4,02 (q, 7,0 Hz, 2H, 16-CH₂); 2,92 (d, 5,0 Hz, 3H, 18-CH₃); 2,84 (dq, 14,5/7,5 Hz, 1H, 12/14-CH₂); 2,65 (dq, 14,5/7,5 Hz, 1H, 12/14-CH₂); 2,61 (dq, 14,5/7,5 Hz, 1H, 12/14-CH₂); 2,54 (dq, 14,5/7,5 Hz, 1H, 12/14-CH₂); 1,52 (t, 7,0 Hz, 3H, 17-CH₃); 1,31 (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 1,27 (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 1,11 (s, 9H, 11-CH₃); 0,54 (s, 3H, 9a-CH₃); 0,50 (s, 3H, 9b-CH₃).

¹³C-NMR: (100MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 235,9 (Cr-CO); 149,5 (C-7); 128,1 (C-5); 125,4 (C-4); 121,9 (C-6); 109,7 (C-1); 107,5 (C-4a); 104,5 (C-2; C-3); 94,8 (C-8); 93,3 (C-8a); 73,6 (C-16); 31,1 (C-18); 26,7 (C-11), 21,7; 21,2 (C-12; C-14); 19,6 (C-10); 17,2; 16,5; 16,1 (C-13; C-15; C-17); -0,47; -2,41 (C-9a; C-9b).

DEPT 135 (100MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 128,1; 121,9; 94,8; 31,1; 26,7; 17,2; 16,5; 16,1; -0,47; -2,41; CH₂: δ [ppm] = 73,6; 21,7; 21,2.

MS (EI): m/z = 523 (19%) [M⁺]; 467 (4%) [M⁺ - 2CO]; 439 (89%) [M⁺ - 3CO]; 387 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 358 (67%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C₂H₅]; 330 (4%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C(CH₃)₃]; 301 (4%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C(CH₃)₃ - C₂H₅]; 272 (5%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Si(CH₃)₂C(CH₃)₃].

HR-MS: berechnet für C₂₆H₃₇CrNO₅Si 523,184612, gefunden 523,1851.

5.3. Entschützung der BOC-geschützten Naphthylamine

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Entschützung der BOC-geschützten Verbindungen zu den freien Aminen

a.) Entschützung mittels Trifluoressigsäure (TFA)

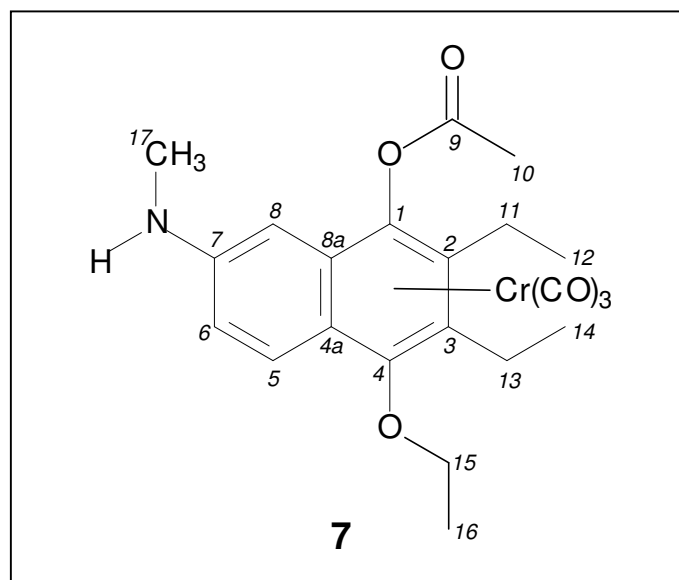
Die geschützte Verbindung wird in CH₂Cl₂ zu einer 0,1M-Lösung angesetzt und bei 0°C 20 eq. einer 50%igen TFA-Lösung in CH₂Cl₂ zugetropft. Man lässt 2h nachrühren und

entfernt das Lösungsmittel und nichtumgesetzte TFA im Hochvakuum. Der Rückstand wird erneut in CH_2Cl_2 zu einer 0,1M-Lösung aufgenommen und durch Zugabe von 4 eq. einer 30%igen Lösung von NEt_3 in CH_2Cl_2 alkalisiert. Nach 30min wird die Lösung im Hochvakuum eingedampft und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

b.) Entschützung mit TMSOTf / NBu_4F

Die geschützte Verbindung wird in CH_2Cl_2 zu einer 0,5M-Lösung gelöst und bei Raumtemperatur mit 2 eq. NEt_3 versetzt. Anschließend werden 2 eq. TMSOTf zugetropft und im Wasserbad 15-30 min nachgerührt. Die Reaktionslösung wird im Hochvakuum eingedampft, der Rückstand erneut in CH_2Cl_2 aufgenommen und bei Raumtemperatur 3 eq. einer 1M-Lösung von NBu_4F in THF zugetropft. Es wird noch 60 min gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

5.3.1. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-1-acetoxy-4-ethoxy-2,3-diethylnaphthalen]chrom(0) (**7**)



Zur Darstellung von **7** werden 650 mg (1,2 mmol, 1 eq.) **6** nach Vorschrift *b.* mit TMSOTf / NBu_4F entschützt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 70:1 + 5\%$ NEt_3 , -10°C) erhält man 90 mg (0,2 mmol) eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 17%

R_f-Wert: 0,60 (CH₂Cl₂/Et₂O = 70:1 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 451,44 g/mol

IR (Et₂O): 1955 (s, A₁), 1886; 1872 (m, E) cm⁻¹.

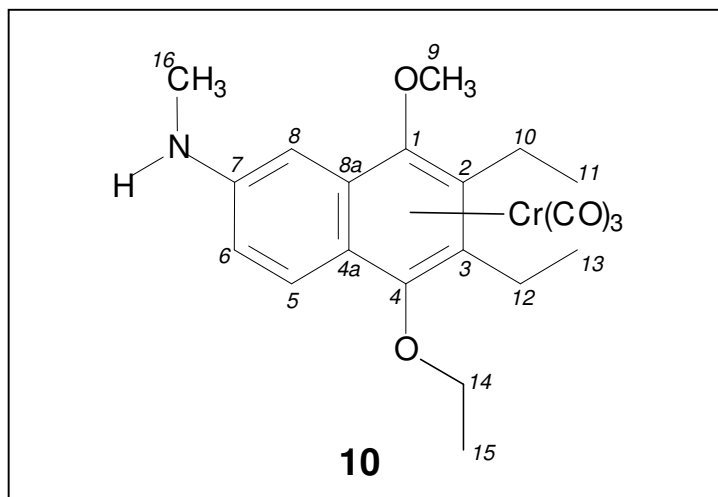
¹H-NMR: (500MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,67 (d, 9,3 Hz, 1H, 5-H); 6,80 (dd, 9,3/1,4 Hz, 1H, 6-H); 5,93 (d, 1,4 Hz, 1H, 8-H); 4,24 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 4,14 - 4,05 (m, 2H, 15-CH₂); 2,88 (d, 5,0 Hz, 3H, 17-CH₃); 2,79 - 2,56 (m, 4H, 11-CH₂; 13-CH₂); 2,56 (s, 3H, 10-CH₃); 1,54 (t, 7,0 Hz, 3H, 16-CH₃); 1,33 (t, 7,0 Hz, 3H, 12/14-CH₃); 1,22 (t, 7,0 Hz, 3H, 12/14-CH₃).

¹³C-NMR: (125MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 234,5 (Cr-CO); 150,0 (C-7); 136,1 (C-4); 127,6 (C-5); 122,1 (C-6); 121,3 (C-1); 107,7 (C-2/3); 106,9 (C-2/3); 104,3 (C-4a); 93,5 (C-8a); 93,3 (C-8); 74,2 (C-15); 30,7 (C-17); 22,3 (C-11/13), 21,4 (C-10); 21,1 (C-11/13); 16,7; 16,5; 15,5 (C-12; C-14; C-16).

DEPT 135 (125MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 127,6; 122,1; 93,3; 30,7; 21,4; 16,7; 16,5; 15,5; CH₂: δ [ppm] = 74,1; 22,3; 21,1.

MS (EI): m/z = 451 (2%) [M⁺]; 395 (2%) [M⁺ - 2CO]; 367 (23%) [M⁺ - 3CO]; 338 (9%) [M⁺ - 3CO - C₂H₅]; 315 (75%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 273 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₂CO]; 244 (90%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₂CO - C₂H₅]; 215 (10%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₂CO - C₂H₅ - C₂H₅].

HR-MS: berechnet für C₂₂H₂₅CrNO₆ 451,108697, gefunden 451,1080.

5.3.2. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (10)

Ausgehend von **9** kann **10** nach Vorschrift *a.* in 73% und nach Vorschrift *b.* in 80% Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 70:1 + 5\% \text{NEt}_3, -10^\circ\text{C}$) erhalten werden.

R_f-Wert: 0,71 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 70:1 + 5\% \text{NEt}_3$)

Molmasse: 423,42 g/mol

IR (Et_2O): 1951 (s, A_1), 1882; 1866 (m, E) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: (500MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 7,69 (dd, 9,1/0,2 Hz, 1H, 5-H); 6,84 (dd, 9,1/2,3 Hz, 1H, 6-H); 6,33 (dd, 2,3/0,2 Hz, 1H, 8-H); 4,39 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 4,05-3,97 (m, 2H, 14- CH_2); 4,01 (s, 3H, 9- CH_3); 2,94 (d, 5,0 Hz, 3H, 16- CH_3); 2,86 (dq, 13,8/7,5 Hz, 1H, 10/12- CH_2); 2,65 (dq, 13,8/7,5 Hz, 1H, 10/12- CH_2); 2,64 (dq, 14,3/7,5 Hz, 1H, 10/12- CH_2); 2,52 (dq, 14,3/7,5 Hz, 1H, 10/12- CH_2); 1,52 (t, 7,0 Hz, 3H, 15- CH_3); 1,32 (t, 7,0 Hz, 3H, 11/13- CH_3); 1,29 (t, 7,0 Hz, 3H, 11/13- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 235,3 (Cr-CO); 150,4 (C-7); 137,1 (C-4); 130,7 (C-1); 128,7 (C-5); 121,5 (C-6); 111,1 (C-2/3); 110,9 (C-2/3); 102,7 (C-4a); 92,7

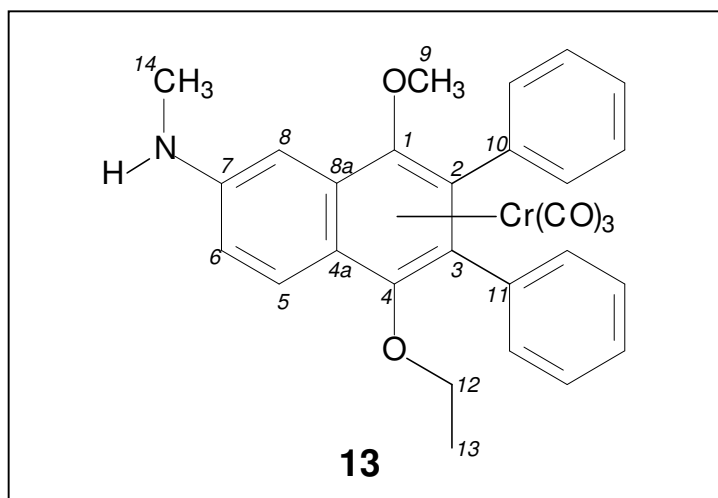
(C-8); 91,8 (C-8a); 73,4 (C-14); 66,5 (C-9); 30,9 (C-16); 22,1 (C-10/12), 20,9 (C-10/12); 17,3; 16,5; 15,9 (C-11; C-13; C-15).

DEPT 135 (125MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 128,7; 121,5; 92,7; 66,5; 30,9; 21,4; 17,3; 16,5; 15,9; CH₂: δ [ppm] = 73,4; 22,1; 20,9.

MS (EI): m/z = 423 (5%) [M^+]; 367 (4%) [$M^+ - 2CO$]; 339 (40%) [$M^+ - 3CO$]; 287 (100%) [$M^+ - Cr(CO)_3$]; 272 (55%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - CH_3$]; 258 (31%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - C_2H_5$]; 244 (45%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - C_2H_5 - CH_2$].

HR-MS: berechnet für C₂₁H₂₅CrNO₅ 423,113782, gefunden 423,1132.

5.3.3. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diphenyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (**13**)



Ausgehend von **12** kann **13** nach Vorschrift *a.* in 14% und nach Vorschrift *b.* in 70% Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (CH₂Cl₂/Et₂O/PE = 70:1:20 + 5%o NEt₃, -10°C) erhalten werden.

R_F-Wert: 0,55 (CH₂Cl₂/Et₂O/PE = 70:1:20 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 519,51 g/mol

IR (Et₂O): 1953 (s, A₁), 1888; 1866 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,62 (d, 9,3 Hz, 1H, 5-H); 7,21 (m, 10H, Ph-H); 6,92 (dd, 9,3/2,3 Hz, 1H, 6-H); 6,64 (d, 2,3 Hz, 1H, 8-H); 4,34 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 3,51 (q, 7,0 Hz, 2H, 12-CH₂); 3,45 (s, 3H, 9-CH₃); 2,98 (d, 5,0 Hz, 3H, 14-CH₃); 1,07 (t, 7,0 Hz, 3H, 13-CH₃).

¹³C-NMR: (125MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 235,0 (Cr-CO); 150,7 (C-7); 134,8 (C-4); 133,9 (C-10/11); 133,8 (C-10/11); 130,3 (C-1); 128,4; 128,3 (Ph-CH); 128,2 (C-5); 122,8 (C-6); 110,6 (C-2/3); 108,1 (C-2/3); 103,1 (C-4a); 94,2 (C-8); 93,6 (C-8a); 73,1 (C-12); 64,4 (C-9); 31,0 (C-14); 16,2 (C-13).

DEPT 135 (125MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 128,4; 128,3; 128,2; 122,8; 94,2 64,4; 31,0; 16,2; CH₂: δ [ppm] = 73,1.

MS (EI): m/z = 519 (1%) [M⁺]; 491 (0,2%) [M⁺ - CO]; 435 (18%) [M⁺ - 3CO]; 383 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 368 (15%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃]; 354 (13%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C₂H₅]; 340 (36%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃ - C₂H₅ - CH₂]; 263 (2%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃ - C₂H₅ - CH₂ - C₆H₅].

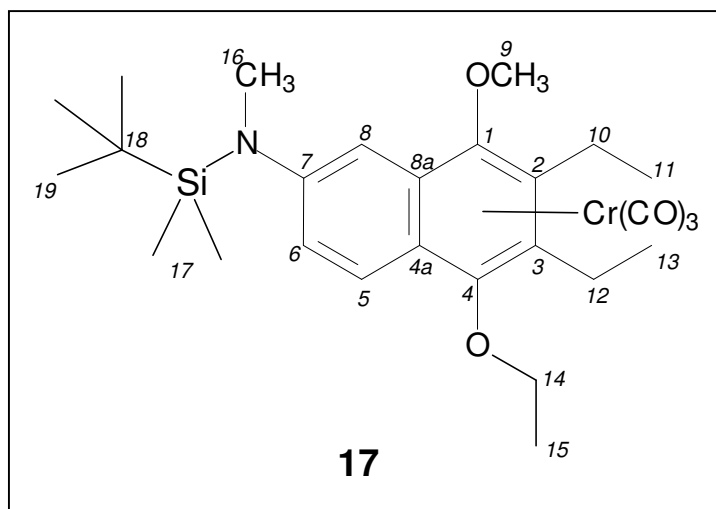
HR-MS: berechnet für C₂₉H₂₅CrNO₅ 519,113783, gefunden 519,1131.

5.4. N-Silylierung der Naphthylamine

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die N-Silylierung der Naphthylamine

Das Edukt wird in THF zu einer 0,1M-Lösung gelöst und bei -30°C mit 1,1 eq. 1,6M-nBuLi-Lösung deprotoniert. Man läßt 25 min bei -30°C nachrühren und tropft anschließend bei dieser Temperatur 1,1 eq. des Silylierungsreagenzes (vorzugsweise des Triflats) hinzu und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

5.4.1. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(*N*-tert.-butyldimethylsilyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (17)



Ausbeute: 32%

R_f-Wert: 0,60 (PE/Et₂O 3:2 + 5%o NEt₃, -10°C)

Molmasse: 537,69 g/mol

¹H-NMR: (500MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,68 (d, 9,5 Hz, 1H, 5-H); 7,20 (dd, 9,5/2,4 Hz, 1H, 6-H); 6,78 (d, 1H, 2,4 Hz, 8-H); 4,08 (q, 7,0 Hz, 2H, 14-CH₂); 4,03 (s, 3H, 9-CH₃); 3,02 (s, 3H, 16-CH₃); 2,84 (dq, 14,0/7,3 Hz, 1H, 10/12-CH₂); 2,67 (dq, 14,0/7,3 Hz, 1H, 10/12-CH₂); 2,66 (dq, 14,0/7,3 Hz, 1H, 10/12-CH₂); 2,54 (dq, 14,0/7,3 Hz, 1H, 10/12-CH₂); 1,54 (t, 7,0 Hz, 3H, 15-CH₃); 1,32 (t, 7,3 Hz, 3H, 11/13-CH₃); 1,30 (t, 7,3 Hz, 3H, 11/13-CH₃); 1,00 (s, 9H, 19-CH₃); 0,37 (s, 3H, 17a-CH₃); 0,36 (s, 3H, 17b-CH₃).

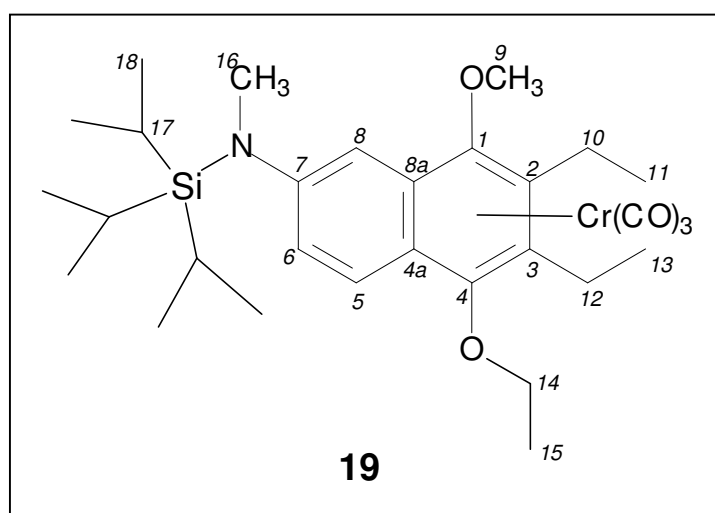
¹³C-NMR: (125MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 235,1 (Cr-CO); 153,3 (C-7); 136,1 (C-4); 131,5 (C-1); 127,0 (C-5); 124,6 (C-6); 110,1 (C-2/3); 108,9 (C-2/3); 103,7 (C-4a); 102,5 (C-8); 93,4 (C-8a); 73,7 (C-14); 66,3 (C-9); 37,8 (C-16); 27,7 (C-19); 22,1 (C-10/12); 21,3 (C-18); 21,1 (C-10/12); 17,0; 16,6; 16,0 (C-11; C-13; C-15); -1,8 (C-17a); -1,9 (C-17b).

DEPT 135 (125MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 127,0; 124,6; 102,5; 66,3; 37,8; 27,7; 17,1; 16,6; 16,0; CH₂: δ [ppm] = 73,7; 22,1; 21,1.

MS (EI): m/z = 537 (13%) [M⁺]; 481 (4%) [M⁺ - 2CO]; 453 (100%) [M⁺ - 3CO]; 401 (15%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 344 (33%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C(CH₃)₃].

HR-MS: berechnet für C₂₇H₃₉CrNO₅Si 537,200262, gefunden 537,2001.

5.4.2. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-triisopropylsilyl-N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (19)



Ausbeute: 90%

R_f-Wert: 0,62 (PE/Et₂O 2:1 + 5% NEt₃, -10°C)

Molmasse: 579,77 g/mol

IR (Et₂O): 1955 (s, A₁), 1886; 1872 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,61 (d, 9,2 Hz, 1H, 5-H); 7,15 (d, 9,2 Hz, 1H, 6-H); 6,82 (s, 1H, 8-H); 4,02 (m, 2H, 14-CH₂); 3,94 (s, 3H, 9-CH₃); 3,02 (s, 3H, 16-CH₃); 2,81 – 2,46 (m, 4H, 10/12-CH₂); 1,46 (t, 7,0 Hz, 3H, 15-CH₃); 1,38 (m, 3H, 17-CH); 1,25 (t, 7,5 Hz, 3H, 11/13-CH₃); 1,23 (t, 7,5 Hz, 3H, 11/13-CH₃); 1,05 (s, 9H, 18-CH₃).

^{13}C -NMR: (125MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 234,9 (Cr-CO); 153,8 (C-7); 135,5 (C-4); 131,9 (C-1); 126,8 (C-5); 125,3 (C-6); 109,6 (C-2/3); 108,0 (C-2/3); 104,6 (C-8); 104,3 (C-4a); 94,4 (C-8a); 73,9 (C-14); 65,9 (C-9); 38,3 (C-16); 21,9 (C-10/12), 21,1 (C-10/12); 19,2 (C-18); 16,8; 16,5; 16,2 (C-11; C-13; C-15); 14,0 (C-17).

DEPT 135 (125MHz, CDCl_3); CH/CH₃: δ [ppm] = 126,8; 125,3; 104,6; 65,9; 38,3; 19,2; 16,8; 16,5; 16,2; 14,0; CH₂: δ [ppm] = 73,9; 21,9; 21,1.

MS (EI): m/z = 579 (9%) [M^+]; 495 (67%) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$]; 453 (27%) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{C}_3\text{H}_6$]; 443 (33%) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$]; 400 (100%) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{C}_3\text{H}_7$].

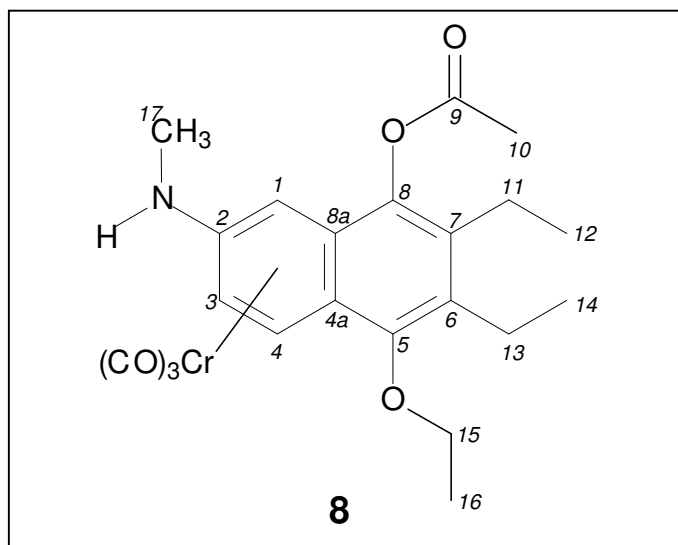
HR-MS: berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{CrNO}_5\text{Si}$ 579,247212, gefunden 579,2461.

5.5. Thermische Umlagerungen der Naphthylamin-Derivate

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die thermische Umlagerung

Die umzulagernde Verbindung wird in einem geeigneten, nichtkoordinierenden Lösungsmittel (CH_2Cl_2 , TBME) gelöst und in einem vortemperierten Ölbad bei 55°C refluxiert, bis die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt ist. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt.

5.5.1. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-8-acetoxy-5-ethoxy-6,7-diethylnaphthalen]chrom(0) (8)



Verbindung **8** kann durch thermische Umlagerung von **7** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhalten werden, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen **7** und **8** von 1:12 einstellt.

Ausbeute: 51%

R_f-Wert: 0,33 (CH₂Cl₂/Et₂O = 70:1 + 5% NEt₃, -10°C)

Molmasse: 451,44 g/mol

IR (Et₂O): 1955 (s, A₁), 1886; 1866 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 6,60 (d, 7,2 Hz, 1H, 4-H); 5,15 (d, 2,2 Hz, 1H, 1-H); 5,00 (dd, 1H, 7,2/2,2 Hz, 3-H); 4,23 (dq, 9,4/7,0 Hz, 1H, 15-CH₂); 4,08 (dq, 9,4/7,0 Hz, 1H, 15-CH₂); 3,65 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 2,85 (d, 5 Hz, 1H, 17-CH₃); 2,75 (dq, 14/7,5 Hz, 1H, 11-13-CH₂); 2,65 (dq, 13,6/7,5 Hz, 1H, 11-13-CH₂); 2,64 (dq, 14/7,5 Hz, 1H, 11-13-CH₂); 2,49 (dq, 13,6/7,5 Hz, 1H, 11-13-CH₂); 2,48 (s, 3H, 10-CH₃); 1,56 (t, 7,0 Hz, 3H, 16-CH₃); 1,17 (t, 7,5 Hz, 3H, 12/14-CH₃); 1,13 (t, 7,5 Hz, 3H, 12/14-CH₃).

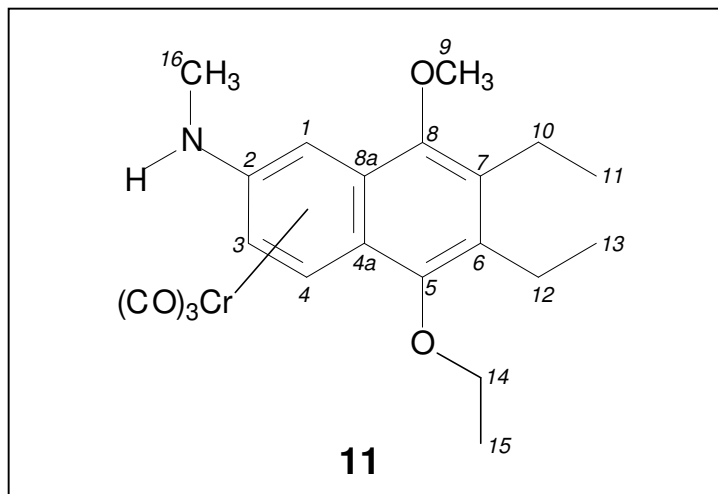
¹³C-NMR: (125MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 234,7 (Cr-CO); 170,1 (C-9); 152,2 (C-5); 139,7 (C-8); 137,5 (C-2); 131,8 (C-6); 131,8 (C-7); 103,1 (C-4a); 95,2 (C-8a); 89,6 (C-4); 79,1 (C-3); 71,4 (C-15); 66,2 (C-1); 30,9 (C-17); 21,7 (C-11/13), 21,4 (C-10); 20,7 (C-11/13); 16,7; 15,8; 15,0 (C-12; C-14; C-16).

DEPT 135 (125MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 89,6; 79,1; 66,2; 30,9; 21,4; 16,8; 15,8; 15,0; CH₂: δ [ppm] = 71,4; 21,7; 20,7.

MS (EI): m/z = 451 (2%) [M⁺]; 395 (2%) [M⁺ - 2CO]; 367 (15%) [M⁺ - 3CO]; 338 (5%) [M⁺ - 3CO - C₂H₅]; 315 (80%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 273 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₂CO]; 244 (87%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₂CO - C₂H₅]; 215 (9%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₂CO - C₂H₅ - C₂H₅].

HR-MS: berechnet für C₂₂H₂₅CrNO₆ 451,108697, gefunden 451,10890.

5.5.2. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (11)



Verbindung **11** kann durch thermische Umlagerung von **10** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhalten werden, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen **10** und **11** von 1:4,5 einstellt.

Ausbeute: 67%

R_f-Wert: 0,60 (CH₂Cl₂/Et₂O = 70:1 + 5% NEt₃, -10°C)

Molmasse: 423,42 g/mol

IR (Et₂O): 1951 (s, A₁), 1876; 1865 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 6,61 (d, 7,1 Hz, 1H, 4-H); 5,69 (d, 1,7 Hz, 1H, 1-H); 4,99 (dd, 7,2/1,7 Hz, 1H, 3-H); 4,27 (dq, 9,0/7,0 Hz, 1H, 14-CH₂); 4,04 (dq, 9,0/7,0 Hz, 1H, 14-CH₂); 3,99 (s, 3H, 9-CH₃); 3,65 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 2,89 (d, 5,0 Hz, 3H, 16-CH₃); 2,78-2,62 (m, 4H, 10-CH₂; 12-CH₂); 1,56 (t, 7,0 Hz, 3H, 15-CH₃); 1,18 (t, 7,5 Hz, 3H, 11/13-CH₃); 1,17 (t, 7,5 Hz, 3H, 11/13-CH₃).

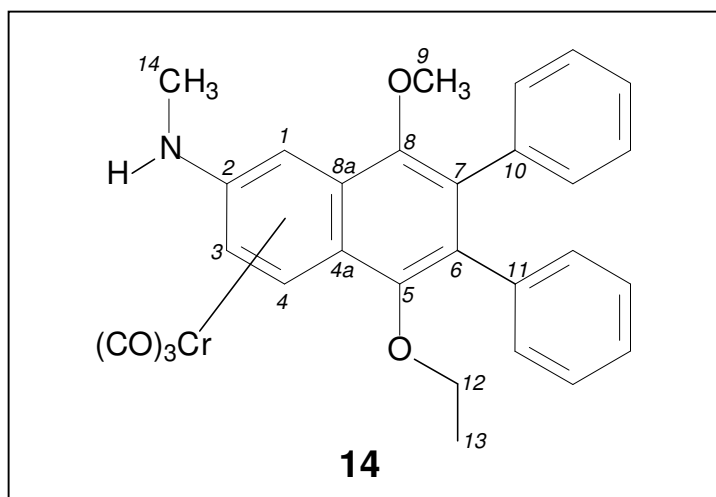
¹³C-NMR: (125MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 234,8 (Cr-CO); 149,5; 147,9 (C-5; C-8); 136,7 (C-2); 132,1; 131,9 (C-6; C-7); 104,0 (C-4a); 94,7 (C-8a); 90,0 (C-4); 78,9 (C-3); 70,6 (C-14); 67,0 (C-1); 61,2 (C-9); 30,2 (C-16); 20,2; 19,9 (C-10; C-12); 15,8; 15,2; 15,1 (C-11; C-13; C-15).

DEPT 135 (125MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 90,0; 78,9; 67,0; 61,2; 30,2; 15,8; 15,2; 15,1; CH₂: δ [ppm] = 70,6; 20,2; 19,9.

MS (EI): m/z = 423 (15%) [M^+]; 367 (9%) [$M^+ - 2CO$]; 339 (100%) [$M^+ - 3CO$]; 308 (6%) [$M^+ - 3CO - OCH_3$]; 294 (10%) [$M^+ - 3CO - OC_2H_5$]; 287 (32%) [$M^+ - Cr(CO)_3$]; 272 (18%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - CH_3$].

HR-MS: berechnet für C₂₁H₂₅CrNO₅ 423,113782, gefunden 423,1137.

5.5.3. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-5-ethoxy-8-methoxy-6,7-diphenylnaphthalen]chrom(0) (14)



Verbindung **14** kann durch thermische Umlagerung von **13** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhalten werden, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen **13** und **14** von 1:3 einstellt.

Ausbeute: 53%

R_f-Wert: 0,64 (CH₂Cl₂/Et₂O = 70:1 + 5% NEt₃, -10°C)

Molmasse: 519,51 g/mol

IR (Et₂O): 1953 (s, A₁), 1886; 1869 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (300MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 7,21-6,79 (m, 10H, Ph-H); 6,80 (d, 7,3 Hz, 1H, 4-H); 5,84 (d, 2,3 Hz, 1H, 1-H); 5,17 (dd, 7,3/2,3 Hz, 1H, 3-H); 3,88 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 3,76 (dq, 9,2/7,0 Hz, 1H, 12-CH₂); 3,49 (dq, 9,2/7,0 Hz, 1H, 12-CH₂); 3,46 (s, 3H, 9-CH₃); 2,91 (d, 5,0 Hz, 3H, 14-CH₃); 1,08 (t, 7,0 Hz, 3H, 13-CH₃).

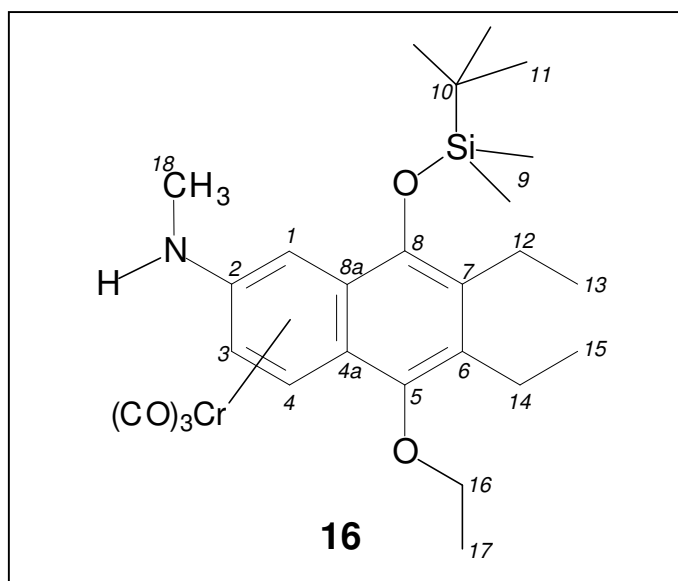
¹³C-NMR: (125MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 235,1 (Cr-CO); 150,3; 148,6 (C-5; C-8); 136,5; 136,4 (C-10; C-11); 134,3 (C-2); 132,3 (C-6); 131,6 (Ph-CH); 129,9 (C-7); 128,2; 127,5; 127,4 (Ph-CH); 104,6 (C-4a); 95,7 (C-8a); 90,2 (C-4); 79,8 (C-3); 70,6 (C-12); 67,6 (C-1); 61,2 (C-9); 31,1 (C-14); 16,4 (C-13).

DEPT 135 (125MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 131,6; 128,2; 127,5; 127,4; 90,2; 79,8; 67,6; 61,2; 31,1; 16,4; CH₂: δ [ppm] = 70,6.

MS (EI): m/z = 519 (4%) [M⁺]; 435 (42%) [M⁺ - 3CO]; 383 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 368 (16%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃]; 354 (13%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C₂H₅]; 340 (38%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃ - C₂H₅ - CH₂]; 263 (2%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃ - C₂H₅ - CH₂ - C₆H₅].

HR-MS: berechnet für C₂₉H₂₅CrNO₅ 519,113782, gefunden 519,1147.

5.5.4. 1,2,3,4,4a,8a-η⁶-Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-8-tert.-butyldimethylsilyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylnaphthalen]chrom(0) (16)



Verbindung **16** kann durch thermische Umlagerung von **15** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhalten werden, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen **15** und **16** von 1:4 einstellt.

Ausbeute: 61%

R_f-Wert: 0,65 (CH₂Cl₂/Et₂O = 70:1 + 5% NEt₃, -10°C)

Molmasse: 523,66 g/mol

IR (Et₂O): 1953 (s, A₁), 1884; 1862 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 6,58 (d, 7,3 Hz, 1H, 4-H); 5,63 (d, 2,1 Hz, 1H, 1-H); 4,98 (dd, 7,3/2,1 Hz, 1H, 3-H); 4,25 (dd, 9,3/7,0 Hz, 1H, 16-CH₂); 4,03 (dd, 9,3/7,0 Hz, 1H, 16-CH₂); 3,55 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 2,87 (d, 5,0 Hz, 3H, 18-CH₃); 2,81-2,73 (m, 2H, 12/14-CH₂); 2,63-2,52 (m, 2H, 12/14-CH₂); 1,55 (t, 7,0 Hz, 3H, 17-CH₃); 1,16 (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 1,12 (s, 9H, 11-CH₃); 1,04 (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 0,35 (s, 3H, 9a-CH₃); 0,27 (s, 3H, 9b-CH₃).

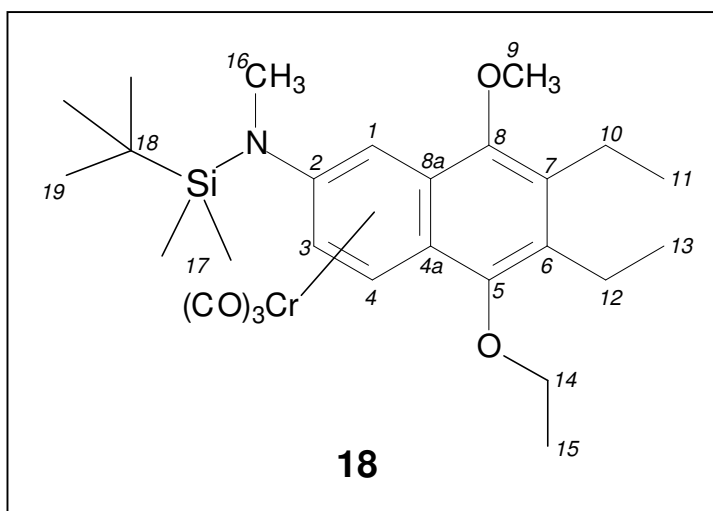
¹³C-NMR: (125MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 235,2 (Cr-CO); 147,7 (C-5); 143,9 (C-8); 133,0 (C-6/7); 132,8 (C-6/7); 131,1 (C-2); 104,1 (C-4a); 95,5 (C-8a); 89,9 (C-4); 79,7 (C-3); 71,1 (C-16); 68,5 (C-1); 31,3 (C-18); 26,7 (C-11), 21,3; 20,8 (C-12; C-14); 19,5 (C-10); 16,8; 16,2; 15,2 (C-13; C-15; C-17); -2,0; -2,1 (C-9a; C-9b).

DEPT 135 (125MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 89,9; 79,7; 68,4; 31,3; 26,7; 16,8; 16,2; 15,3; -2,0; -2,1; CH₂: δ [ppm] = 71,1; 21,3; 20,8.

MS (EI): m/z = 523 (9%) [M⁺]; 467 (5%) [M⁺ - 2CO]; 439 (98%) [M⁺ - 3CO]; 387 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 358 (67%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C₂H₅]; 330 (4%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C(CH₃)₃]; 301 (5%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C(CH₃)₃ - C₂H₅]; 272 (5%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Si(CH₃)₂C(CH₃)₃].

HR-MS: berechnet für C₂₆H₃₇CrNO₅Si 523,184612, gefunden 523,1850.

5.5.5. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(*N*-tert.-butyldimethylsilyl-*N*-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (18)



Ausbeute: 45%

R_f-Wert: 0,62 (PE/Et₂O = 2:1 + 5% NEt₃, -10°C)

Molmasse: 537,69 g/mol

IR (Et₂O): 1953 (s, A₁), 1872 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 6,58 (d, 7,4 Hz, 1H, 4-H); 5,99 (d, 2,3 Hz, 1H, 1-H); 5,29 (dd, 7,4/2,3 Hz, 1H, 3-H); 4,29 (dq, 9,3/7,0 Hz, 1H, 14-CH₂); 4,04 (dq, 9,3/7,0 Hz, 1H, 14-CH₂); 4,01 (s, 3H, 9-CH₃); 2,99 (s, 3H, 16-CH₃); 2,79-2,63 (m, 4H, 10-CH₂; 12-CH₂); 1,57 (t, 7,0 Hz, 3H, 15-CH₃); 1,19 (t, 7,0 Hz, 3H, 11/13-CH₃); 1,17 (t, 7,0 Hz, 3H, 11/13-CH₃); 1,07 (s, 9H, 19-CH₃); 0,35 (s, 3H, 17a-CH₃); 0,33 (s, 3H, 17b-CH₃).

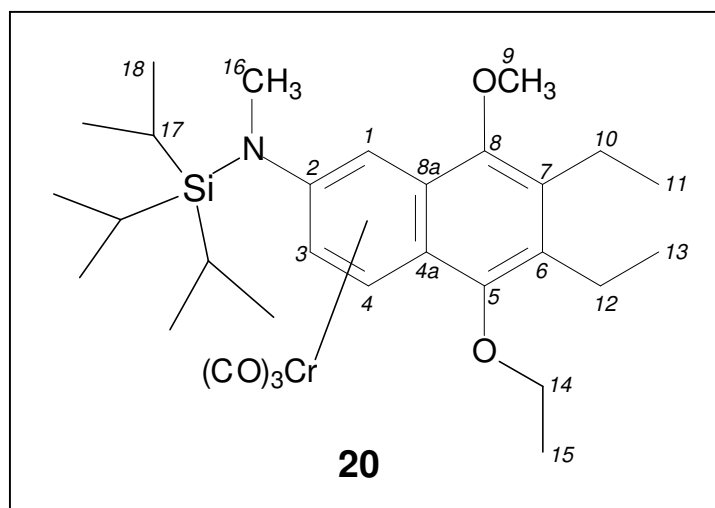
¹³C-NMR: (125MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 235,3 (Cr-CO); 149,9; 148,7 (C-5; C-8); 136,9 (C-2); 135,2; 133,1 (C-6; C-7); 104,1 (C-4a); 95,8 (C-8a); 89,6 (C-4); 83,4 (C-3); 73,4 (C-1); 70,9 (C-14); 62,1 (C-9); 36,9 (C-16); 27,5 (C-19); 21,0 (C-18); 20,9; 20,7 (C-10; C-12); 16,7; 16,1; 15,9 (C-11; C-13; C-15); -2,5; -2,5 (C-17a; C-17b).

DEPT 135 (125MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 89,6; 83,4; 73,4; 62,1; 36,9; 27,5; 16,7; 16,1; 15,9; -2,5; -2,5; CH₂: δ [ppm] = 70,9; 20,9; 20,7.

MS (EI): m/z = 537 (11%) [M⁺]; 481 (4%) [M⁺ - 2CO]; 453 (100%) [M⁺ - 3CO]; 401 (51%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 386 (6%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃]; 344 (95%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C(CH₃)₃]; 287 (15%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Si(CH₃)₂C(CH₃)₃ + H].

HR-MS: berechnet für C₂₇H₃₉CrNO₅Si 537,200262, gefunden 537,2001.

5.5.6. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(*N*-triisopropylsilyl-*N*-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (20)



Ausbeute: 90%

R_f-Wert: 0,62 (PE/Et₂O 2:1 + 5% NEt₃, -10°C)

Molmasse: 579,77 g/mol

IR (Et₂O): 1955 (s, A₁), 1886, 1872 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (300MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 6,53 (d, 7,4 Hz, 1H, 4-H); 6,01 (d, 2,3 Hz, 1H, 1-H); 5,44 (dd, 7,4/2,3 Hz, 1H, 3-H); 4,28 (dq, 9,3/7,0 Hz, 1H, 14-CH₂); 4,05 (dq, 9,3/7,0 Hz, 1H, 14-CH₂); 4,01 (s, 3H, 9-CH₃); 3,09 (s, 3H, 16-CH₃); 2,81-2,64 (m, 4H, 10-CH₂; 12-CH₂); 1,57 (t, 7,0 Hz, 3H, 15-CH₃); 1,52-1,41 (m, 3H, 17-

CH); 1,20 (t, 7,5 Hz, 3H, 11/13-CH₃); 1,19 (t, 7,5 Hz, 3H, 11/13-CH₃); 1,14 (d, 1,3 Hz, 9H, 19-CH₃); 1,11 (d, 1,3 Hz, 9H, 19-CH₃).

¹³C-NMR: (75MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 235,1 (Cr-CO); 149,7; 148,9 (C-5; C-8); 136,7 (C-2); 135,6; 135,6 (C-6; C-7); 103,4 (C-4a); 97,0 (C-8a); 88,8 (C-4); 85,7 (C-3); 74,6 (C-1); 70,9 (C-14); 62,1 (C-9); 37,8 (C-16); 20,9 (C-10/12), 20,8 (C-10/12); 19,2; 19,2 (C-18); 16,8; 16,1; 15,8 (C-11; C-13; C-15); 13,7 (C-17).

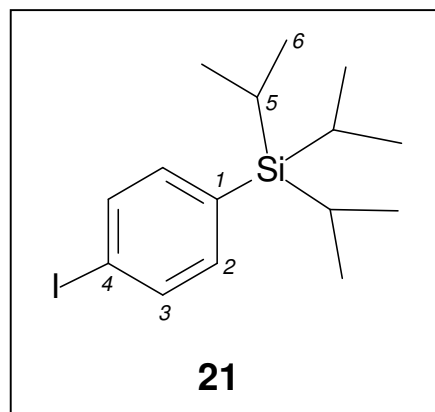
DEPT 135 (75MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 88,8; 85,7; 74,6; 62,1; 37,8; 19,2; 19,2; 16,8; 16,1; 15,8; 13,7; CH₂: δ [ppm] = 70,9, 20,9; 20,8.

MS (EI): m/z = 579 (5%) [M⁺]; 495 (35%) [M⁺ - 3CO]; 453 (15%) [M⁺ - 3CO - C₃H₆]; 443 (36%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 400 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C₃H₇]; 287 (11%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Si(iPr)₃ + H].

HR-MS: berechnet für C₃₀H₄₅CrNO₅Si 579,247212, gefunden 579,2478.

5.6. Synthese und Umlagerung eines direkt silylierten Aromaten

5.6.1. 1-Triisopropylsilyl-4-iodbenzol (21)



6,6g 1,4-Diiodobenzol (20 mmol, 1 eq.) werden in 20 ml THF gelöst und bei -78°C mit 6,25 ml (10 mmol, 0,5 eq.) 1,6M-nBuLi-Lösung versetzt. Man läßt 15 min nachrühren, wobei sich eine zitronengelbe Lösung bildet. Bei -55°C werden 2,7 ml (10 mmol, 0,5 eq.) Triisopropylsilyl-triflat zugetropft, wobei unter schlagartiger Entfärbung der Lösung ein weißes Salz ausfällt.

Die Reaktionslösung wird mit Wasser versetzt und dreimal mit je 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (PE) aufgearbeitet. Man erhält 3,16g (8,8 mmol) eines farblosen Öls.

Ausbeute: 88% (bezogen auf nBuLi)

R_f-Wert: 0,68 (PE)

Molmasse: 360,35 g/mol

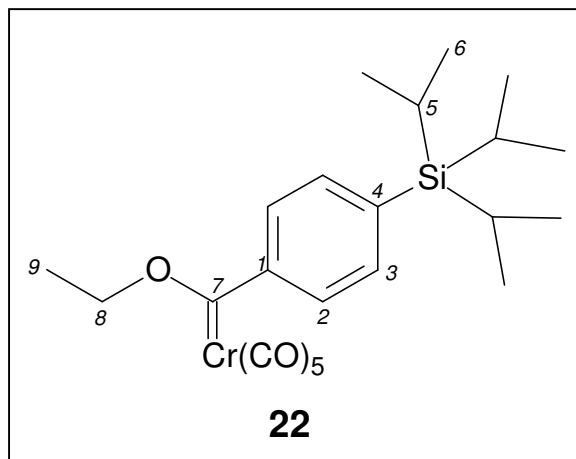
$^1\text{H-NMR}$: (400MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,69 (d, 8,0 Hz, 2H, 3/3'-H); 7,21 (d, 8,0 Hz, 2H, 2/2'-H); 1,38 (sept, 7,5 Hz, 3H, 5-CH); 1,06 (d, 7,5 Hz, 18H, 6- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 137,6; 137,3 (C-2; C-3); 132,1 (C-1); 96,3 (C-4); 19,2 (C-6); 11,4 (C-5).

DEPT 135: (100MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 137,6; 137,3; 19,2; 11,4.

MS (EI): m/z = 360 (2%) [M^+]; 317 (20%) [$M^+ - CH(CH_3)_2$]; 233 (2%) [$M^+ - I$]; 203 (100%) [$C_6H_4I^+$].

5.6.2. Pentacarbonyl [(4-Triisopropylsilylphenyl)ethoxycarben]chrom(0) (**22**)



350 mg (0,97 mmol, 1eq.) **21** werden mit 220 mg (1,0 mmol, 1,1eq.) Chromhexacarbonyl in frisch destilliertem THF zu einer 0,1M-Lösung angesetzt und bei -80°C 0,63 ml (1,0 mmol, 1,1 eq.) einer n-Butyllithium-Lösung (1,6M in Hexan) zugetropft. Die sich langsam braun färbende Lösung wird 15 min bei -80°C gerührt und die Bildung des Lithiumacylmetallats anschließend im Eisbad innerhalb von 45 min vervollständigt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum bis fast zur Trockne entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ zu einer 0,1M-Lösung aufgenommen und bei -20°C mit 304 mg (1,6 mmol, 1,7 eq.) Triethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt. Unter schneller Rotfärbung der Reaktionslösung wird noch 60min bei -30°C nachgerührt, das Lösungsmittel anschließend im Hochvakuum entfernt und das rote Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/Et₂O = 100:1 + 5%o NEt₃; -5°C) aufgereinigt. Man erhält 142 mg (0,29 mmol) eines roten Feststoffs.

Ausbeute: 30%

R_F-Wert: 0,38 (PE/Et₂O = 100:1 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 482,57 g/mol

IR (CH₂Cl₂): 2059 (m, A₁), 1947 (vs, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,53 (d, 8,1 Hz, 2H; 3/3'-H); 7,27 (d, 8,1 Hz, 2H, 2/2'-H), 5,01 (q, 7,0 Hz, 2H, 8-CH₂); 1,68 (t, 7,0 Hz, 3H, 9-CH₃); 1,41 (sept, 7,5 Hz, 3H, 5-CH); 1,07 (d, 7,5 Hz, 18H, 6-CH₃).

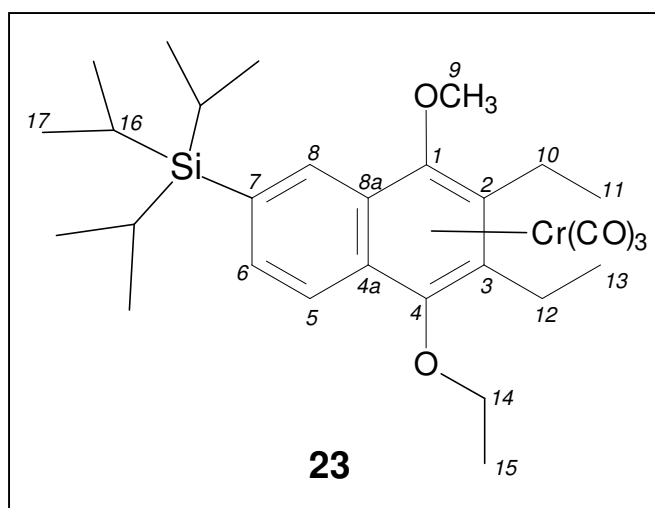
¹³C-NMR: (125MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 348,9 (C-7); 225,0 (Cr-CO_{trans}); 216,9 (Cr-CO_{cis}); 154,3 (C-1); 135,6; 135,2 (C-2; C-3); 122,6 (C-4); 77,9 (C-8); 19,2 (C-6); 15,9 (C-9); 11,4 (C-5).

DEPT 135 (125MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 135,6; 135,2; 19,2; 15,9; 11,4; CH₂: δ [ppm] = 77,9.

MS (EI): m/z = 482 (13%) [M⁺], 454 (27) [M⁺ - CO], 426 (24%) [M⁺ - 2CO], 370 (22%) [M⁺ - 4CO], 342 (100%) [M⁺ - 5CO].

HR-MS: berechnet für C₁₈H₃₀CrOSi 342,147104, gefunden 342,1475.

5.6.3. 1,2,3,4,4a,8a-η⁶-Tricarbonyl[4-ethoxy-2,3-diethyl-7-triisopropylsilyl-1-methoxy-naphthalen]chrom (0) (23)



Die Umsetzung zum Hydrochinon erfolgt ausgehend von 120 mg (0,25 mmol; 1 eq.) **22** und 0,14 ml (1,25 mmol, 5 eq.) 3-Hexin analog der Arbeitsvorschrift zu **6**. Anschließend läßt man erkalten, entfernt das Lösungsmittel und nichtumgesetztes Alkin im Hochvakuum, nimmt den

Rückstand in CH_2Cl_2 auf und tropft dann unter Eiskühlung sukzessive 0,31 ml (0,5 mmol, 2eq.) 1,6M-nBuLi-Lösung und 0,11 ml (1 mmol, 4eq.) MeOTf hinzu. Es wird etwa 60 min bis zur vollständigen Schützung des Hydrochinons nachgerührt (DC-Kontrolle), anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das verbleibende Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (PE/Et₂O 10:1 + 5 %o NEt₃, -10°C). Man erhält 99 mg (0,18 mmol) eines orangeroten Feststoffs.

Ausbeute: 72%

R_f-Wert: 0,46 (PE/Et₂O = 10:1 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 550,73 g/mol

IR (Et₂O): 1959 (s, A₁), 1893; 1880 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8,03 (dd, 1,0/0,8 Hz, 1H, 8-H); 7,76 (dd, 8,7/0,8 Hz, 1H, 5-H); 7,53 (dd, 8,7/1,0 Hz, 1H, 6-H); 4,23 (dq, 9,2/7,0 Hz, 1H, 14a-CH₂); 4,09 (dq, 9,2/7,0 Hz, 1H, 14b-CH₂); 3,99 (s, 3H, 9-CH₃); 2,82 (dq, 14,1/7,7 Hz, 1H, 10/12-CH₂); 2,78 (dq, 14,1/7,7 Hz, 1H, 10/12-CH₂); 2,64 (dq, 12,0/7,4 Hz, 1H, 10/12-CH₂); 2,62 (dq, 12,0/7,4 Hz, 1H, 10/12-CH₂); 1,56 (t, 7,0 Hz, 3H, 15-CH₃); 1,48 (sept, 7,4 Hz, 3H, 16-CH); 1,34 (t, 7,7 Hz, 3H, 11/13-CH₃); 1,33 (t, 7,5 Hz, 3H, 11/13-CH₃); 1,13 (d, 7,4 Hz, 8H, 17-CH₃); 1,11 (d, 7,4 Hz, 8H, 17-CH₃).

¹³C-NMR: (125MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 234,0 (Cr-CO); 136,4; 134,9 (C-1; C-4); 134,2 (C-5); 133,6 (C-6); 122,8 (C-8); 108,8; 107,3 (C-2, C-3); 102,9 (C-8a); 99,2 (C-4a); 75,3 (C-14); 65,4 (C-9); 21,8; 21,4 (C-10; C-12); 19,2; 19,1 (C-17_{rotam}); 16,9; 16,6; 16,2 (C-11; C-13; C-15); 11,4 (C-16).

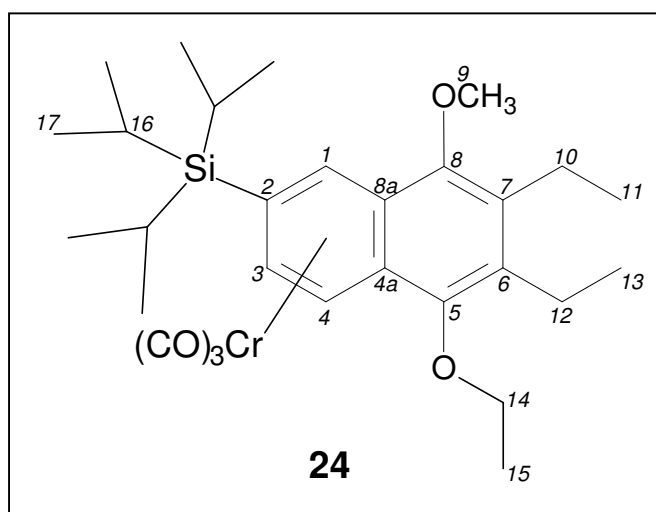
DEPT 135 (125MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 134,2; 133,6; 122,8; 65,4; 19,2; 19,1; 16,9; 16,6; 16,2; 11,4; CH₂: δ [ppm] = 75,3; 21,8; 21,4.

MS (EI): m/z = 550 (15%) [M⁺]; 494 (5%) [M⁺ - 2CO]; 466 (96%) [M⁺ - 3CO]; 424 (44%) [M⁺ - 3 Isopropen]; 414 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 371 (29%) [M⁺ - Cr(CO)₃ -

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 329 (60%) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{Isopropen} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 287 (42%) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - 2 \text{ Isopropen} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{CrO}_5\text{Si}$ 550,220663, gefunden 550,2212.

5.6.4. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[5-ethoxy-6,7-diethyl-2-triisopropylsilyl-8-methoxy-naphthalen]chrom (0) (24)



Zur Darstellung von **24** wird **23** in einem kleinen Schlenkrohr vorgelegt, in Dioxan gelöst und in drei Zyklen „freeze, pump and thaw“ von Sauerstoffresten befreit. In einem vortemperierten Ölbad wird die Lösung 3-5h bei 75°C erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum und reinigt den Rückstand mittels präparativer HPLC auf (Machery-Nagel Nucleosil 100 NO2 präp. 16 x 250 mm; 14 ml/min; 98% n-Hexan p.a. + 2% TBME HPLC-grade; 59 bar). Man erhält **24** neben **23** im Verhältnis von 4:1.

Ausbeute: 48%

Molmasse: 550,73 g/mol

IR (Et₂O): 1961 (s, A₁), 1886; 1872 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 6,58 (d, 1,0 Hz, 1H, 1-H); 6,23 (d, 6,9 Hz, 1H, 4-H); 5,70 (dd, 6,9/1,0 Hz, 1H, 3-H); 4,19 (dq, 9,3/7,0 Hz, 1H, 14a-CH₂); 4,06 (dq, 9,3/7,0 Hz, 1H, 14b-CH₂); 4,00 (s, 3H, 9-CH₃); 2,79-2,68 (m, 4H, 10/12-CH₂);

1,55 (t, 7,0 Hz, 3H, 15-CH₃); 1,44 (sept, 7,4 Hz, 3H, 16-CH); 1,21 (d, 7,4 Hz, 9H, 17-CH₃); 1,21 (d, 7,4 Hz, 9H, 17-CH₃); 1,20 (t, 7,5 Hz, 3H, 11/13-CH₃); 1,19 (t, 7,5 Hz, 3H, 11/13-CH₃).

¹³C-NMR: (125MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 233,7 (Cr-CO); 150,5; 148,2 (C-5; C-8); 137,7; 135,0 (C-6; C-7); 104,6 (C-4a); 99,3 (C-8a); 99,2 (C-4); 97,4 (C-2); 95,0 (C-3); 84,9 (C-1); 70,7 (C-14); 62,8 (C-9); 21,1; 20,8 (C-10; C-12); 19,6; 19,5 (C-17_{rotam}); 16,7; 16,1; 15,9 (C-11; C-13; C-15); 12,2 (C-16).

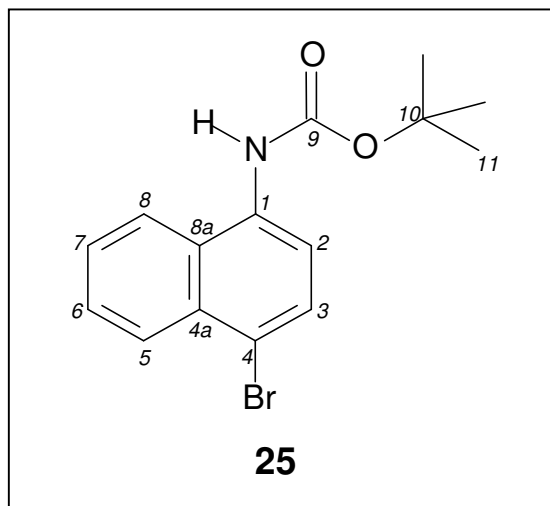
DEPT 135 (125MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 99,2; 95,0; 84,9; 62,8; 19,6; 19,5; 16,7; 16,1; 15,9; 12,2; CH₂: δ [ppm] = 70,7; 21,1; 20,8.

MS (EI): m/z = 550 (9%) [M⁺]; 494 (4%) [M⁺ - 2CO]; 466 (69%) [M⁺ - 3CO]; 424 (29%) [M⁺ - 3 Isopropen]; 414 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 371 (31%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH(CH₃)₂]; 329 (60%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isopropen - CH(CH₃)₂]; 287 (42%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - 2 Isopropen - CH(CH₃)₂].

HR-MS: berechnet für C₂₉H₄₂CrO₅Si 550,220663, gefunden 550,2211.

5.7. Vorstufensynthesen zu den Aminophenanthren-Derivaten

5.7.1. 4-Brom-*N*-tert.-butyloxycarbonyl-1-naphthylamin (25)



Verbindung **25** wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die BOC-Schätzung der Aminoverbindungen in 5.1.2. dargestellt. Man erhält 16,0g (49,6 mmol) eines violetten Feststoffs, der ohne weitere Aufarbeitung in Folgereaktionen eingesetzt wird.

Ausbeute: 99%

Molmasse: 322,20 g/mol

¹H-NMR: (300MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8,22 (dd, 8,2/1,4Hz, 1H, 8-H), 7,82 (d, 8,2Hz, 1H, 5-H), 7,69 (s, 2H, 2-H/3-H), 7,55 (ddd, 8,2/6,9/1,4Hz, 1H, 6-H), 7,48 (ddd, 8,2/6,9/1,4Hz, 1H, 7-H), 6,96 (s, 1H, N-H), 1,57 (s, 9H, 11-CH₃).

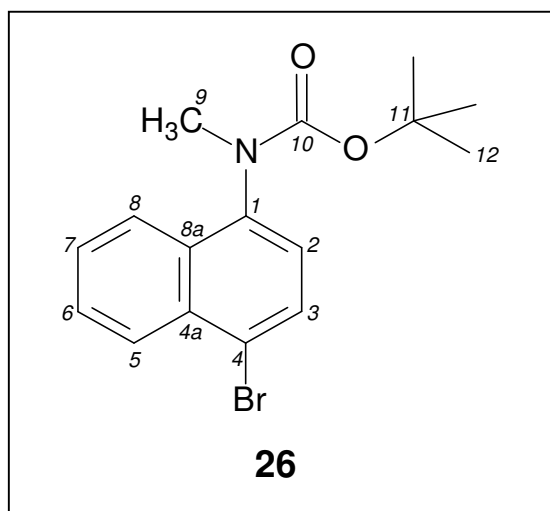
¹³C-NMR: (75MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 154,0 (C-9); 133,6 (C-1), 132,7 (C-8a); 130,3 (C-3); 128,5 (C-7), 128,4 (C-4); 127,8 (C-6), 127,3 (C-5); 121,6 (C-8); 119,9 (C-2); 118,7 (C-4a); 81,5 (C-10); 29,0 (C-11).

DEPT 135 (75MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 130,3; 128,5; 127,8; 121,6; 119,9; 29,0.

MS (EI): $m/z = 321/323$ (18%) [M^+]; 265/267 (90%) [M^+ - Isobuten]; 247/249 (7%) [M^+ - Isobuten - H_2O]; 221/223 (100%) [M^+ - Isobuten - CO_2]; 193/195 (11%) [C_8H_4NBr]; 57 (30%) [$C(CH_3)_3^+$].

HR-MS: berechnet für $C_{15}H_{16}BrNO_2$ 321,036439, gefunden 321,0362.

5.7.2. 4-Brom-*N*-tert.-butyloxycarbonyl-*N*-methyl-1-naphthylamin (26)



Zu einer Lösung von 6,44g (20 mmol, 1 eq.) **25** in 160 ml DMF werden bei 0°C im Eisbad 720 mg (24 mmol, 1,2 eq.) NaH portionsweise innerhalb von 15 min zugegeben und noch 45 min bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend werden 3,7 ml (60 mmol, 3 eq.) MeI bei 0°C zugetropft, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und die Umsetzung innerhalb von 3h vervollständigt.

Durch Zugabe von 150 ml gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung werden nichtumgesetzte Reaktanden neutralisiert und anschließend die wäßrige Phase viermal mit je 100 ml EtOAc extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (150 mbar, 40°C) wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/EtOAc = 5:2 + 5% NEt_3) aufgereinigt. Man erhält 5,6g (16,7 mmol) eines weißen Feststoffs.

Ausbeute: 84%

R_F-Wert: 0,53 (PE/EtOAc = 5:2 + 5% NEt_3)

GC-MS: $t_R = 10,1$ min

Molmasse: 336,22 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (400MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8,26 (dd, 7,9/1,4Hz, 1H, 8-H), 7,81 (dd, 7,90/1,4Hz, 1H, 5-H), 7,76 (d, 7,9Hz, 1H, 3-H), 7,61 (ddd, 7,9/6,8/1,4Hz, 1H, 7-H), 7,57 (ddd, 7,9/6,8/1,4Hz, 1H, 6-H), 7,19 (d, 7,9Hz, 1H, 2-H), 3,31 (s, 3H, 9- CH_3), 1,50-1,10 (br, 9H, 12- CH_3).

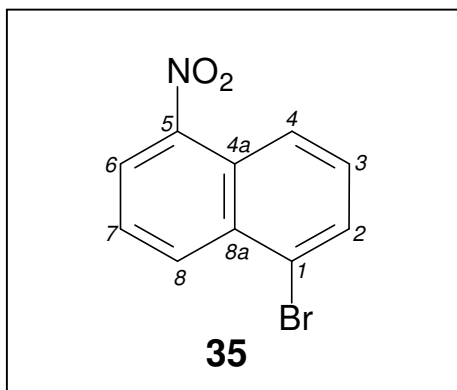
$^{13}\text{C-NMR}$: (100MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 156,0 (C-10); 141,1 (C-1); 133,4 (C-8a); 132,2 (C-4); 130,3 (C-3); 128,4, 128,1, 127,9 (C-5; C-6; C-7); 125,6 (C-2); 124,1 (C-8); 122,3 (C-4a); 80,8 (C-11); 38,4 (C-9), 28,8/28,4 (C-12_{rotam}).

DEPT 135 (100MHz, CDCl_3); CH/ CH_3 : δ [ppm] = 130,3; 128,4; 128,1; 127,9; 125,6; 124,1; 38,4; 28,8/28,4.

MS (EI): $m/z = 335/337$ (35%) [M^+], 279/281 (100%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten}$], 262/264 (5%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten} - \text{OH}$], 235/237 (83%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten} - \text{CO}_2$], 222/224 (13%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten} - \text{OH} - \text{NCO}$], 183 (27%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten} - \text{OH} - \text{Br}$], 154 (35%) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten} - \text{CO}_2 - \text{H}_2 - \text{Br}$], 57 (70%) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$ 335,052090, gefunden 335,0518.

5.7.3. 1-Brom-5-nitronaphthalen (35)



In einem 50 ml Dreihalskolben werden 17,3g (0,1 mol, 1 eq.) 1-Nitronaphthalen vorgelegt, mit 250 mg Eisenpulver versetzt und im Ölbad bei 85-90°C aufgeschmolzen. Über einen Tropftrichter werden sehr langsam über einen Zeitraum von etwa 20 min 6,15 ml (0,12 mol, 1,2 eq.) Brom zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch mit CH₂Cl₂ extrahiert, die organische Phase sukzessive mit 200 ml eisgekühlter 10%iger NaOH, 65 ml Eisessig, 125 ml 10%iger Essigsäure und abschließend mit 125 ml 1%iger NaOH gewaschen. Es wird über CaCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Umkristallisation des braunen Rohprodukts aus CHCl₃ liefert 12,6 g (50 mmol) eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 50%

Molmasse: 252,07 g/mol

GC-MS: $t_R = 8,9$ min

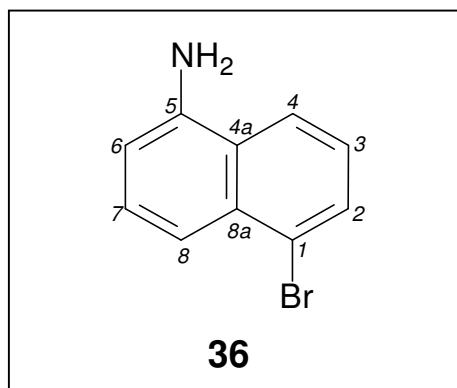
¹H-NMR: (400MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8,58 (dd, 8,6/1,1 Hz, 1H, H-8); 8,45 (dd, 8,8/0,9 Hz, 1H, H-4); 8,21 (dd, 7,6/1,1 Hz, 1H, H-6); 7,91 (dd, 7,5/0,9 Hz, 1H, H-2); 7,64 (dd, 8,6/7,6 Hz, 1H, H-7); 7,53 (dd, 8,8/7,5 Hz, 1H, H-3).

¹³C-NMR: (100MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 147,8 (C-5); 134,1 (C-8); 133,4 (C-1); 132,3 (C-2); 130,0 (C-7); 127,0 (C-8a); 126,2 (C-4); 124,9 (C-3); 124,2 (C-4a); 123,5 (C-6).

DEPT 135 (100MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 134,1; 132,3; 130,0; 126,2; 124,9; 123,5.

MS (EI): m/z = 251/253 (47%) [M⁺]; 205/207 (22%) [M⁺-NO₂]; 193/195 (21%) [M⁺-CNO₂]; 172 (20%) [M⁺-Br]; 126 (100%) [M⁺-NO₂-Br].

HR-MS: berechnet für C₁₀H₆BrNO₂ 250,958190, gefunden 250,9580.

5.7.4. 5-Brom-1-naphthylamin (36)

In einem 100 ml Rundkolben mit Rückflußkühler werden 6,3g (25 mmol, 1 eq.) **35** und 14g (250 mmol, 10 eq.) Ferrum reductum vorgelegt, in einer Mischung von 36 ml 95%igem EtOH und 9 ml Wasser suspendiert und im Ölbad zum Sieden erhitzt. Über den Rückflußkühler werden 0,4 ml konzentrierte HCl zugegeben und anschließend noch 60 min refluxiert.

Das Rohprodukt wird filtriert, dreimal mit je 1 ml heißem 95%igem EtOH gewaschen und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (PE/EtOAc = 2:1) erhält man 4,8g (21,6 mmol) eines weißen Feststoffs.

Ausbeute: 86%

Molmasse: 222,08 g/mol

GC-MS: $t_R = 9,0$ min

$^1\text{H-NMR}$: (300MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 7,98 (dd, 8,5/0,9 Hz, 1H, H-8); 7,70 (dd, 7,6/0,9 Hz, 1H, H-6); 7,54 (dd, 8,5/1,1 Hz, 1H, H-4); 7,32 (dd, 8,5/7,6 Hz, 1H, H-7); 7,22 (dd, 8,5/7,6 Hz, 1H, H-3); 6,84 (dd, 7,6/1,1 Hz, 1H, H-2); in CDCl_3 : 4,10 (br, 2H, N-H;).

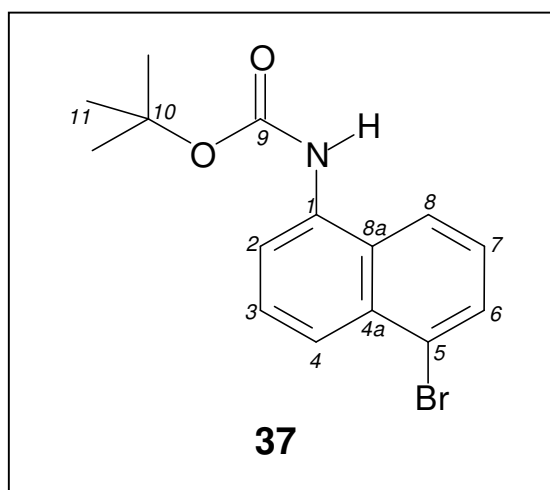
$^{13}\text{C-NMR}$: (75MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 145,7 (C-1); 134,5 (C-4a); 131,2 (C-6); 129,3 (C-7); 126,5 (C-8a); 125,7 (C-3); 124,2 (C-5); 123,2 (C-8); 117,9 (C-4); 111,6 (C-2).

DEPT 135 (75MHz, CD₃OD); CH/CH₃: δ [ppm] = 131,2; 129,3; 126,5; 125,7; 124,2; 123,2; 117,9; 111,6.

MS (EI): m/z = 221/223 (100%) [M^+]; 193/195 (5%) [$M^+ - \text{CNH}_2$]; 142 (7%) [$M^+ - \text{Br}$]; 115 (53%) [$M^+ - \text{Br} - \text{HCN}$].

HR-MS: berechnet für C₁₀H₈BrN 222,984010, gefunden 222,9847.

5.7.5. 5-Brom-*N*-tert.-butoxycarbonyl-1-naphthylamin (37)



Verbindung **36** wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die BOC-Schätzung der Aminoverbindungen in 5.1.2. dargestellt. Man erhält **37** in nahezu quantitativer Ausbeute als weißen Feststoff, der ohne weitere Aufarbeitung in Folgereaktionen eingesetzt wird.

Ausbeute: 99%

Molmasse: 322,20 g/mol

GC-MS: t_R = 10,9 min

¹H-NMR: (300MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8,06 (d, 8,5 Hz, 1H, 8-H), 7,90 (d, 7,5 Hz, 1H, 6-H), 7,86 (d, 8,5 Hz, 1H, 4-H), 7,78 (dd, 7,2/0,6 Hz, 1H, 2-H), 7,55 (dd, 8,5/7,2 Hz, 1H, 3-H), 7,32 (dd, 8,5/7,5 Hz, 1H, 7-H); 6,85 (s, 1H, N-H), 1,56 (s, 9H, 11-CH₃).

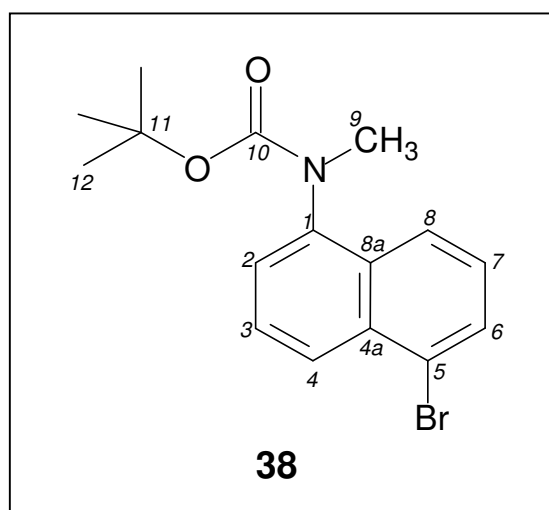
^{13}C -NMR: (75MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 154,0 (C-9); 133,9 (C-1), 133,3 (C-4a); 130,8 (C-6); 128,8 (C-8a), 127,8 (C-7); 126,8 (C-8), 124,5 (C-4); 124,4 (C-5); 121,3 (C-3); 120,7 (C-2); 81,6 (C-10); 29,0 (C-11).

DEPT 135 (75MHz, CDCl_3); CH/ CH_3 : δ [ppm] = 130,8; 127,8; 126,8; 124,5; 121,3; 120,7; 29,0.

MS (EI): m/z = 321/323 (8%) [M^+]; 265/267 (38%) [M^+ - Isobuten]; 221/223 (100%) [M^+ - Isobuten - CO_2]; 193/195 (8%) [$\text{C}_8\text{H}_4\text{NBr}$]; 57 (50%) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{BrNO}_2$ 321,036440, gefunden 321,0365.

5.7.6. 5-Brom-*N*-methyl-*N*-tert.-butyloxycarbonyl-1-naphthylamin (38)



Zu einer Lösung von 7,4g (23 mmol, 1 eq.) **37** in 160 ml DMF werden bei 0°C im Eisbad 830 mg (28 mmol, 1,2 eq.) NaH portionsweise innerhalb von 15 min zugegeben und noch 45 min bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend werden 4,3 ml (69 mmol, 3 eq.) MeI bei 0°C zugetropft, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und die Umsetzung innerhalb von 3h vervollständigt.

Durch Zugabe von 150 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung werden nichtumgesetzte Reaktanden neutralisiert und anschließend die wäßrige Phase viermal mit je 100 ml EtOAc extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (150 mbar,

40°C) wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/EtOAc = 2:1 + 5%o NEt₃) aufgereinigt. Man erhält 5,3g (15,9 mmol) eines weißen Feststoffs.

Ausbeute: 69%

R_f-Wert: 0,75 (PE/EtOAc = 2:1 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 336,22 g/mol

GC-MS: t_R = 9,95 min

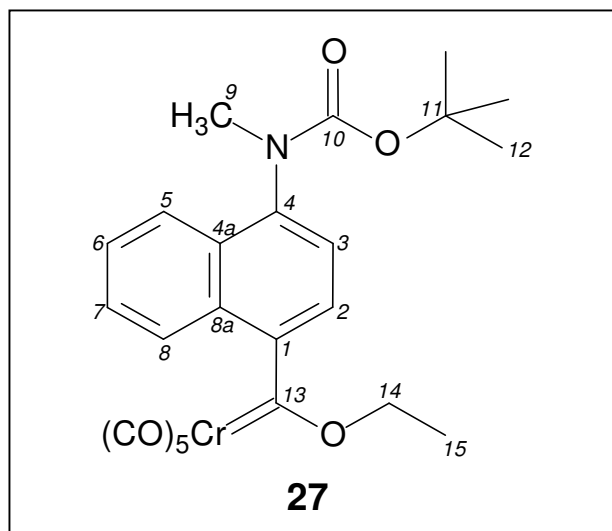
¹H-NMR: (400MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8,20 (d, 8,6 Hz, 1H, 8-H), 7,80 (d, 7,5 Hz, 1H, 6-H), 7,80 (d, 7,7 Hz, 1H, 2-H), 7,56 (dd, 8,2/7,7 Hz, 1H, 3-H), 7,38 (br, 1H, 4-H), 7,35 (dd, 8,6/7,5 Hz, 1H, 7-H), 3,31 (s, 3H, 9-CH₃), 1,60-1,13 (br, 9H, 12-CH₃).

¹³C-NMR: (100MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 156,1 (C-10); 141,4 (C-1); 133,6 (C-4a); 132,4 (C-8a); 130,9 (C-6; C-4); 127,7 (C-7); 127,3 (C-8); 126,1 (C-2); 123,9 (C-5); 123,5 (C-3); 80,8 (C-11); 38,5 (C-9), 28,8 (C-12).

DEPT 135 (100MHz, CDCl₃); CH/CH₃: δ [ppm] = 130,9; 127,7; 127,3; 126,1; 123,9; 38,4; 28,8.

MS (EI): m/z = 335/337 (7%) [M⁺], 279/281 (24%) [M⁺ - Isobuten], 235/237 (26%) [M⁺ - Isobuten - CO₂], 222/224 (3%) [M⁺ - Isobuten - OH - NCO], 183 (11%) [M⁺ - Isobuten - OH - Br], 154 (12%) [M⁺ - Isobuten - CO₂ - H₂ - Br], 57 (100%) [C(CH₃)₃⁺].

HR-MS: berechnet für C₁₆H₁₈BrNO₂ 335,052090, gefunden 335,0522.

5.7.7. Pentacarbonyl[(4-(N-tert.-butoxycarbonyl-N-methyl)aminonaphthalen)ethoxycarben]chrom(0) (27)

2,8g (8,3 mmol, 1eq.) **26** werden mit 2,0g (9,2 mmol, 1,1eq.) Chromhexacarbonyl in frisch destilliertem THF zu einer 0,1M-Lösung angesetzt und bei -85°C tropfenweise mit 5,75 ml (9,2 mmol, 1,1 eq.) einer n-Butyllithium-Lösung (1,6M in Hexan) versetzt. Die sich langsam braun färbende Lösung wird 15 min bei -85°C gerührt und die Bildung des Lithiumacylmetallats anschließend im Eisbad innerhalb von 45 min vervollständigt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum bis fast zur Trockne entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 zu einer 0,1M-Lösung aufgenommen und bei -30°C mit 2,37g (12,5 mmol, 1,5eq.) Triethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Unter schneller Rotfärbung der Reaktionslösung wird noch 60min bei -30°C nachgerührt, das Lösungsmittel anschließend im Hochvakuum entfernt und das rote Rohprodukt säulenchromatographisch ($\text{PE}/\text{Et}_2\text{O} = 4:5 + 5\% \text{NEt}_3$; -10°C) aufgereinigt. Man erhält 3,6g (7,2 mmol) eines roten Feststoffs.

Ausbeute: 87%

R_f-Wert: 0,47 ($\text{PE}/\text{Et}_2\text{O} = 4:5 + 5\% \text{NEt}_3$)

Molmasse: 505,44 g/mol

IR (Et_2O): 2063 (m, A_1), 1988 (w, B), 1951 (vs, E) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: (300MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,77 (dd, 7,8/2,4 Hz, 1H; 5-H); 7,59-7,45 (m, 3H, 6/7/8-H); 7,37 (d, 7,7 Hz, 1H, 3-H); 7,02 (d, 7,7 Hz, 1H, 2-H); 4,39 (br, 2H, 14- CH_2); 3,34 (s, 3H, 9- CH_3); 1,53 (t, 6,5 Hz, 3H, 15- CH_3); 1,21 (br, 9H, 12- CH_3).

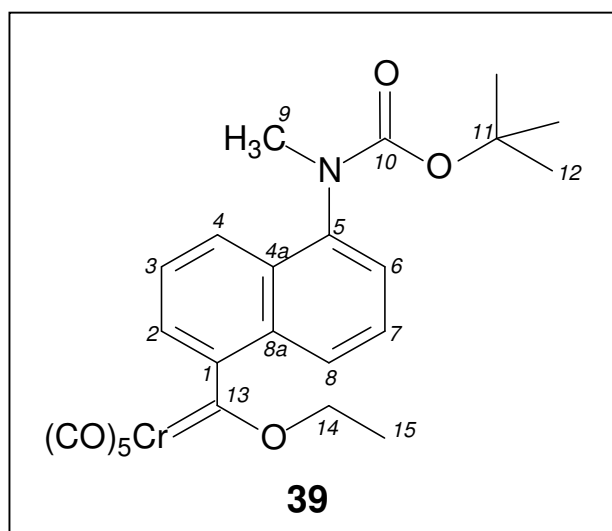
$^{13}\text{C-NMR}$: (125MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 356,9 (C-13); 225,4 ($\text{Cr-CO}_{\text{trans}}$); 216,6 ($\text{Cr-CO}_{\text{cis}}$); 156,0 (C-10); 149,8 (C-8); 141,5 (C-5); 131,0 (C-4a); 127,8; 127,7 (Ph-CH); 125,9 (C-8a); 125,4; 124,4; 118,9 (Ph-CH); 80,9 (C-11); 76,6 (C-14); 38,4 (C-9); 28,8 (C-12); 15,8 (C-15).

DEPT 135 (125MHz, CDCl_3); CH/ CH_3 : δ [ppm] = 127,8; 127,7; 125,4; 124,4; 118,9; 38,4; 28,8; 15,8; CH_2 : δ [ppm] = 76,6.

MS (EI): m/z = 505 (2%) [M^+], 477 (4%) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 449 (4%) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 421 (2%) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 393 (18%) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 365 (100%) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 309 (71%) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{Isobuten}$], 281 (31%) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{Isobuten} - \text{CO}$]; 252 (49%) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{Isobuten} - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{CrNO}_8$ 505,082876, gefunden 505,0839.

5.7.8. Pentacarbonyl[(5-(*N*-tert.-butoxycarbonyl-*N*-methyl)aminonaphthalen)ethoxycarben]chrom(0) (39)



1,6g (4,8 mmol, 1eq.) **38** werden mit 1,16g (5,3 mmol, 1,1 eq.) Chromhexacarbonyl in frisch destilliertem THF zu einer 0,1M-Lösung angesetzt und bei -85°C tropfenweise mit 3,3 ml (5,3 mmol, 1,1 eq.) einer n-Butyllithium-Lösung (1,6M in Hexan) versetzt. Die sich langsam braun färbende Lösung wird 15 min bei -85°C gerührt und die Bildung des Lithiumacylmetallats anschließend im Eisbad innerhalb von 45 min vervollständigt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum bis fast zur Trockne entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 zu einer 0,1M-Lösung aufgenommen und bei -30°C mit 1,55g (8,16 mmol, 1,7 eq.) Triethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Unter schneller Rotfärbung der Reaktionslösung wird noch 60min bei -30°C nachgerührt, das Lösungsmittel anschließend im Hochvakuum entfernt und das rote Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/TBME = 2:1 + 5%o NEt_3 ; -10°C) aufgereinigt. Man erhält 1,57g (3,1 mmol) eines roten Feststoffs.

Ausbeute: 65%

R_f-Wert: 0,37 (PE/TBME = 2:1 + 5%o NEt_3)

Molmasse: 505,44 g/mol

IR (Et_2O): 2063 (m, A_1), 1951 (vs, E) cm^{-1} .

^1H -NMR: (500MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,77 (d, 8,2 Hz, 1H; 4-H); 7,56 (dd, 8,4/6,9 Hz; 3H, 7-H), 7,49 (dd, 8,2/6,9 Hz, 1H, 3-H); 7,38 (d, 8,4 Hz, 1H, 8-H); 7,35 (d, 6,9 Hz, 1H, 6-H); 7,05 (d, 6,9 Hz, 1H; 2-H); 4,27 (br, 2H, 14- CH_2); 3,35 (s, 3H, 9- CH_3); 1,70 - 1,10 (br, 15H, 15- CH_3 ; 12- CH_3).

^{13}C -NMR: (125MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 356,5 (C-13); 225,5 (Cr- CO_{trans}); 216,6 (Cr- CO_{cis}); 156,0 (C-10); 141,8 (C-5); 130,9 (C-1); 127,6; 126,0; 125,6; 124,0; 123,9 (C-6; C-7; C-8; C-2; C-3; C-4); 119,3; 118,8 (C-4a; C-8a); 80,7 (C-11); 76,7 (C-14); 38,3 (C-9); 28,6 (C-12); 15,8 (C-15).

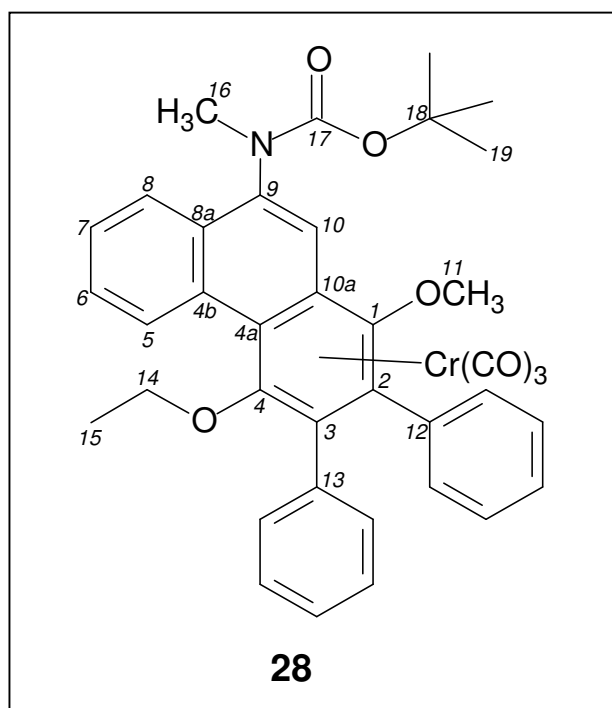
DEPT 135 (125MHz, CDCl_3); CH/ CH_3 : δ [ppm] = 127,6; 126,0; 125,6; 124,0; 123,9; 38,3; 28,6; 15,8.

MS (EI): $m/z = 505$ (4%) [M^+], 477 (1%) [$M^+ - CO$], 449 (9%) [$M^+ - 2CO$], 393 (20%) [$M^+ - 4CO$], 365 (100%) [$M^+ - 5CO$], 309 (27%) [$M^+ - 5CO - \text{Isobuten}$], 281 (40%) [$M^+ - 5CO - \text{Isobuten} - CO$]; 252 (36%) [$M^+ - 5CO - \text{Isobuten} - CO - C_2H_5$].

HR-MS: berechnet für $C_{24}H_{23}CrNO_8$ 505,082876, gefunden 505,0821.

5.8. Benzanellierung zu den Aminophenanthren-Derivaten

5.8.1. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(*N*-tert.-butyloxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-1-methoxy-2,3-diphenylphenanthren]chrom(0) (**28**)



In einem Benzanellierungsschlenk werden 190 mg (0,38 mmol; 1 eq.) **27** und 200 mg (1,13 mmol, 3 eq.) Tolan in CH_2Cl_2 zu einer 0,1M-Lösung angesetzt und in drei Zyklen „freeze, pump and thaw“ von Sauerstoffresten befreit. Anschließend wird in einem vortemperierten Ölbad bei 50°C refluxiert, bis im IR das Edukt vollständig zum Hydrochinon abreagiert hat. Anschließend läßt man erkalten und tropft unter Eiskühlung sukzessive 0,48 ml (0,76 mmol, 2eq.) 1,6M-nBuLi-Lösung und 0,17 ml (1,52 mmol, 4eq.) MeOTf hinzu. Es wird etwa 60min bis zur vollständigen Schützung des Hydrochinons nachgerührt (DC-Kontrolle), anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das verbleibende

Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 30:1 + 5% NEt_3 , -10°C).
Man erhält 170 mg (0,25 mmol) eines orangeroten Feststoffs.

Ausbeute: 65%

R_f-Wert: 0,57 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ = 30:1 + 5% NEt_3)

Molmasse: 669,69 g/mol

IR (Et_2O): 1961 (s, A_1), 1901; 1886 (m, E) cm^{-1} .

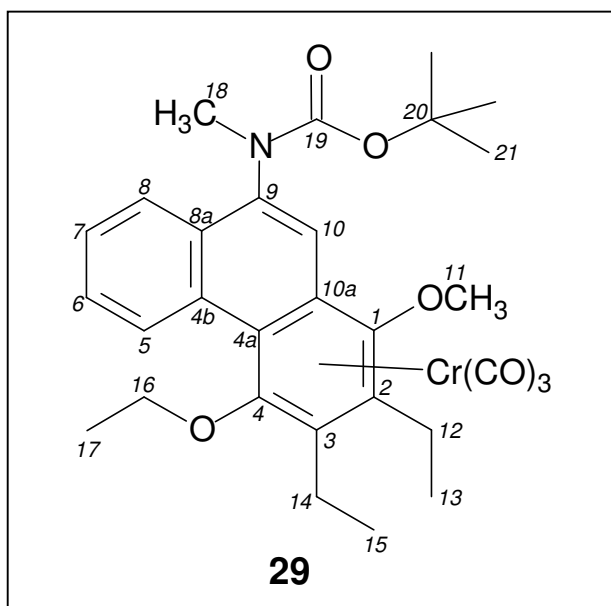
^1H -NMR: (500MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 9,62 [dst1], 9,55 [dst2] (dd, 8,0/0,9 Hz, 2H, 5-H); 7,97-7,05 [dst1, dst2] (m, 30H, Ph-H); 3,79-3,62 [dst1] (m, 2H, 14- CH_2); 3,52-3,42 [dst2] (m, 2H, 14- CH_2); 3,48 [dst1], 3,47 [dst2] (s, 6H, 11- CH_3); 3,40 [dst1] (s, 3H, 16- CH_3); 3,38 [dst2] (s, 3H, 16- CH_3); 1,67-0,87 [dst1, dst2] (m, 24H, 15/19- CH_3).

^{13}C -NMR: (125MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 233,2 [dst1], 232,9 [dst2] (Cr-CO); 155,0 [dst1], 154,9 [dst2] (C-17); 142,7 [dst1, dst2] (C-9); 134,1; 133,6; 133,1; 132,8; 132,8; 132,7; 132,1; 131,9; 131,6; 131,6; 131,6; 131,6; 128,8; 128,6; 128,5; 128,5; 128,4; 128,4; 128,4; 128,4; 128,2; 128,2; 128,1; 127,9; 127,9; 127,8; 127,8; 124,3; 124,1 [dst1, dst2] (Ph-C); 119,3 [dst1], 118,7 [dst2] (C-10); 108,9; 108,3; 107,5; 106,3 [dst1, dst2] (C-8a; C-4b); 100,3 [dst1, dst2] (C-10a); 94,8 [dst1, dst2] (C-4a); 80,4 [dst1, dst2] (C-18); 71,9 [dst1], 71,3 [dst2] (C-14); 64,8 [dst1], 64,1 [dst2] (C-11); 37,8 [dst1], 37,2 [dst2] (C-16); 27,9 [dst1], 27,8 [dst2] (C-21); 14,8; 14,8 [dst1, dst2] (C-15).

MS (EI): m/z = 669 (1%) [M^+]; 613 (8%) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$]; 585 (95%) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$]; 533 (75%) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$]; 529 (65%) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Isobuten}$]; 485 (55%) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Isobuten} - \text{CO}_2$]; 477 (93%) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{Isobuten}$]; 433 (100%) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{Isobuten} - \text{CO}_2$]; 418 (20%) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{Isobuten} - \text{CO}_2 - \text{CH}_3$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{CrNO}_7$ 669,181862, gefunden 669,1818.

5.8.2. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(*N*-tert.-butoxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (29)



Die Umsetzung zum Hydrochinon erfolgt ausgehend von 970 mg (1,9 mmol, 1 eq.) **27** und 1,1 ml (9,5 mmol, 5 eq.) 3-Hexin analog der Arbeitsvorschrift zu **28**. Anschließend lässt man Erkalten, entfernt das Lösungsmittel und nichtumgesetztes Alkin im Hochvakuum und nimmt den Rückstand in CH₂Cl₂ auf. Unter Eiskühlung werden sukzessive 2,4 ml (3,8 mmol, 2eq.) 1,6M-nBuLi-Lösung und 1,75 ml (7,6 mmol, 4eq.) MeOTf hinzugegeben. Es wird etwa 60 min bis zur vollständigen Schützung des Hydrochinons nachgerührt (DC-Kontrolle), anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das verbleibende Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (CH₂Cl₂/Et₂O 30:1 + 5% NEt₃, -10°C). Man erhält 690 mg (1,2 mmol) eines orangeroten Feststoffs.

Ausbeute: 67%

R_f-Wert: 0,52 (CH₂Cl₂/Et₂O = 30:1 + 5% NEt₃)

Molmasse: 573,60 g/mol

IR (Et₂O): 1961 (s, A₁), 1896; 1884 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 9,23 [dst1], 9,22 [dst2] (d, 7,8 Hz, 2H, 5-H); 7,74 [dst1], 7,72 [dst2] (d, 8,0 Hz, 2H, 8-H); 7,78-7,64 [dst1, dst2] (m, 4H, 6/7-H); 7,45 [dst1] (s, 1H, 10-H), 7,41 [dst2] (br, 1H, 10-H); 3,87 [dst1, dst2] (s, 6H, 11-CH₃); 4,04-3,74 [dst1, dst2] (m, 4H, 16-CH₂); 3,23 [dst1] (s, 3H, 18-CH₃); 3,22 [dst2] (s, 3H, 18-CH₃); 2,91-2,58 [dst1, dst2] (m, 8H, 12/14-CH₂); 1,47 [dst1, dst2] (t, 7,0 Hz, 6H, 17-CH₃); 1,43-1,21 [dst1, dst2] (m, 30H, 13/15/21-CH₃).

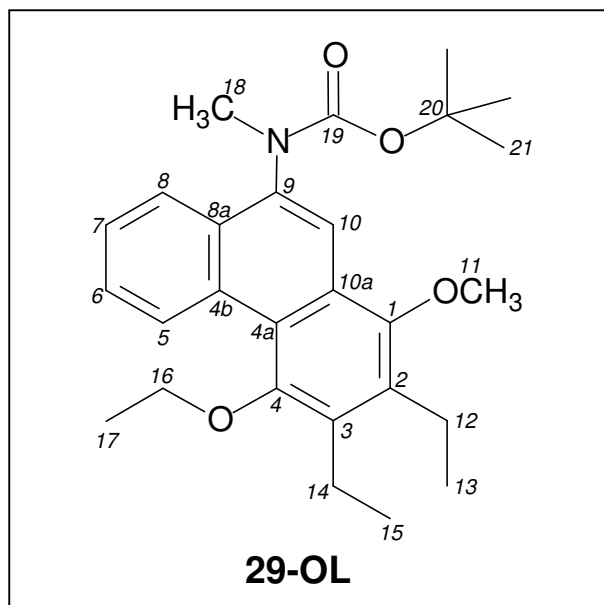
¹³C-NMR: (125MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 233,6 [dst1], 233,3 [dst2] (Cr-CO); 155,1 [dst1], 154,9 [dst2] (C-19); 141,9 [dst1, dst2] (C-9); 131,7 [dst1], 131,5 [dst2], 130,2 [dst1], 130,1 [dst2] (C-1; C-4); 128,6; 128,4; 128,2; 128,1; 127,5; 127,2 [dst1, dst2] (C-6; C-7; C-8); 124,1 [dst1], 123,9 [dst2] (C-5); 119,1 [dst1], 118,4 [dst2] (C-10); 109,9 [dst1], 109,8 [dst2], 108,6 [dst1], 108,5 [dst2] (C-2; C-3); 99,2 [dst1, dst2] (C-10a); 94,1 [dst1, dst2] (C-4a); 80,5 [dst1, dst2] (C-20); 72,7 [dst1], 72,1 [dst2] (C-16); 65,9 [dst1], 65,2 [dst2] (C-11); 37,6 [dst1], 37,4 [dst2] (C-18); 27,9 [dst1], 27,8 [dst2] (C-21); 21,2; 20,9; 20,8; 20,5 [dst1, dst2] (C-12; C-14); 16,1; 15,9; 15,2 [dst1, dst2] (C-13; C-15; C-17).

DEPT 135 (125MHz, CD₂Cl₂); CH/CH₃: δ [ppm] = 128,6; 128,4; 128,2; 128,1; 127,5; 127,2; 124,1; 123,9; 119,1, 118,4; 72,7; 27,9; 15,3; CH₂: δ [ppm] = 72,7; 21,2; 20,9; 20,8; 20,5.

MS (EI): m/z = 573 (4%) [M⁺]; 517 (5%) [M⁺ - 2CO]; 489 (40%) [M⁺ - 3CO]; 437 (27%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 433 (71%) [M⁺ - 3CO - Isobuten]; 389 (53%) [M⁺ - 3CO - Isobuten - CO₂]; 381 (62%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten]; 352 (51%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten - C₂H₅]; 337 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten - CO₂]; 323 (71%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten - CO₂ - CH₃].

HR-MS: berechnet für C₃₀H₃₅CrNO₇ 573,181862, gefunden 573,1824.

5.8.3. 9-(*N*-tert.-Butyloxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren (29-OL)



Zur Dekomplexierung von **29** wird das Edukt in Acetonitril aufgenommen und im offenen Rundkolben mit Rückflußkühler bei 90°C refluxiert, bis das Edukt im DC nicht mehr nachgewiesen werden kann. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (CH₂Cl₂/Et₂O = 100:1 + 5%o NEt₃) erhält man den organischen Liganden als weißen Feststoff in quantitativer Ausbeute.

Ausbeute: 100%

R_f-Wert: 0,17 (CH₂Cl₂/Et₂O = 100:1 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 437,57 g/mol

¹H-NMR: (300MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 9,52 (dd, 6,8/1,5 Hz, 1H, 5-H); 7,84 (dd, 6,9/1,4 Hz, 1H, 8-H); 7,83 (s, 1H, 10-H); 7,63 (ddd, 8,2/6,9/1,5 Hz, 1H, 7-H); 7,50 (ddd, 8,2/6,9/1,4 Hz, 1H, 6-H); 3,89 (s, 3H, 11-CH₃); 3,82 (br, 2H, 16-CH₂); 3,32 (s, 3H, 18-CH₃); 2,84 (q, 7,5 Hz, 2H, 12/14-CH₂); 2,82 (q, 7,5 Hz, 2H, 12/14-CH₂); 1,45 (t, 7,0 Hz, 3H, 17-CH₃); 1,23 (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 1,19 (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 1,36-1,17 (br, 9H, 21-CH₃).

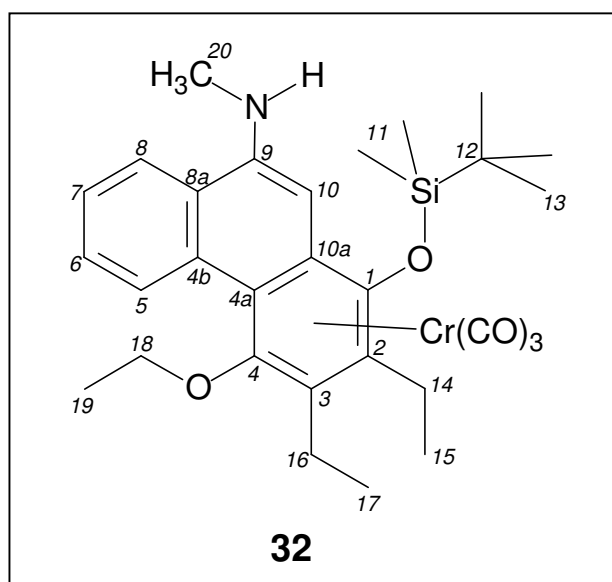
^{13}C -NMR: (75MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 155,6 (C-19); 151,9; 150,8 (C-1; C-4); 138,8 (C-9); 135,6 (C-8a); 134,7 (C-4b); 131,3; 129,6 (C-2; C-3); 127,6; 126,7; 126,4 (C-6; C-7; C-8); 126,0 (C-10a); 123,1 (C-5); 122,6 (C-4a); 119,5 (C-10); 79,6 (C-20); 68,7 (C-16); 62,6 (C-11); 37,6 (C-18); 28,0 (C-21); 20,6; 20,3 (C-12; C-14); 15,6; 15,6; 15,5 (C-13; C-15; C-17).

DEPT 135 (75MHz, CD_2Cl_2); CH/ CH_3 : δ [ppm] = 127,6; 126,7; 126,4; 123,1; 119,5; 62,6; 37,6; 28,0; 15,6; 15,6; 15,5; CH_2 : δ [ppm] = 68,7; 20,6; 20,3.

MS (EI): m/z = 437 (65%) [M^+]; 381 (100%) [M^+ - Isobuten]; 352 (52%) [M^+ - Isobuten - C_2H_5]; 337 (20%) [M^+ - Isobuten - CO_2]; 323 (11%) [M^+ - Isobuten - CO_2 - CH_3]; 308 (3%) [M^+ - Isobuten - CO_2 - C_2H_5]; 57 (7%) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NO}_4$ 437,256608, gefunden 437,2569.

5.8.4. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(N-methyl)amino-1-tert.-butyldimethylsilyloxy-4-ethoxy-2,3-diethylphenanthren]chrom(0) (**32**)



Die Umsetzung zum Hydrochinon erfolgt ausgehend von 1,7g (3,3 mmol; 1 eq.) **27** und 1,9 ml (16,5 mmol, 5 eq.) 3-Hexin analog der Arbeitsvorschrift zu **28**. Anschließend läßt man erkalten, entfernt das Lösungsmittel und nichtumgesetztes Alkin im Hochvakuum und nimmt den Rückstand in CH_2Cl_2 auf. Bei Raumtemperatur tropft man anschließend im Wasserbad

sukzessive 3,0 ml (26,4 mmol, 8 eq.) 2,6-Lutidin und 5,3 ml (23,1 mmol, 7eq.) TBSOTf hinzu. Es wird 5h bis zur vollständigen Schützung des Hydrochinons nachgerührt (DC-Kontrolle), anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das verbleibende Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (PE/CH₂Cl₂ 1:3 + 5%o NEt₃, -10°C). Man erhält 1,53g (2,66 mmol) eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 81%

R_f-Wert: 0,57 (PE/CH₂Cl₂ 1:3 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 573,72 g/mol

IR (Et₂O): 1947 (s, A₁), 1878; 1864 (br, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 9,30 (ddd, 8,5/1,3/0,5 Hz, 1H, 5-H); 7,78 (dd, 8,2/1,3 Hz, 1H, 8-H); 7,69 (ddd, 8,2/7,0/1,3 Hz, 1H, 6-H); 7,60 (ddd, 8,5/7,0/1,3 Hz, 7-H); 6,32 (s, 1H, 10-H); 4,92 (q, 4,9 Hz, 1H, N-H); 3,85 (dd, 8,9/7,0 Hz, 1H, 18a-CH₂); 3,58 (dd, 8,9/7,0 Hz, 1H, 18b-CH₂); 3,07 (d, 4,9 Hz, 3H, 20-CH₃); 2,95 (dq, 14,0/7,5 Hz, 1H, 14/16-CH₂); 2,62 (dq, 14,0/7,5 Hz, 1H, 14/16-CH₂); 2,57 (dq, 14,0/7,5 Hz, 1H, 14/16-CH₂); 2,51 (dq, 14,0/7,5 Hz, 1H, 14/16-CH₂); 1,46 (t, 7,0 Hz, 3H, 19-CH₃); 1,35 (t, 7,5 Hz, 3H, 15/17-CH₃); 1,31 (t, 7,5 Hz, 3H, 15/17-CH₃); 1,14 (s, 9H, 13-CH₃); 0,52 (s, 3H, 11a-CH₃); 0,50 (s, 3H, 11b-CH₃).

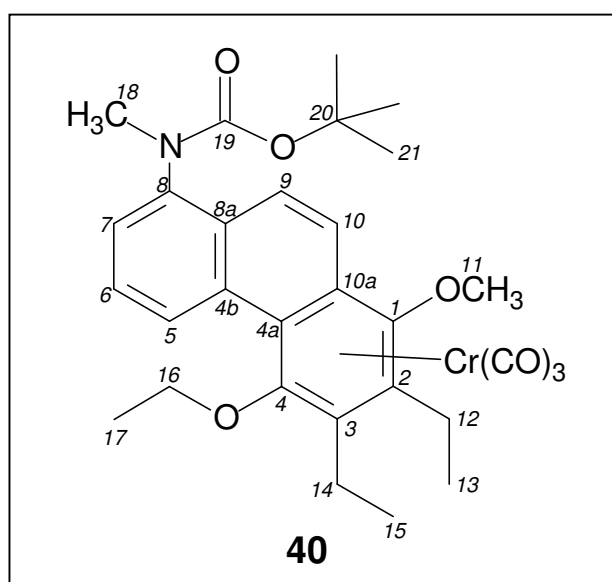
¹³C-NMR: (125MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 235,6 (Cr-CO); 146,5 (C-9); 138,9 (C-1); 132,9 (C-4); 128,8 (C-5); 127,7; 127,7 (C-6; C-7); 125,6 (C-4b); 122,2 (C-8a); 120,6 (C-8); 111,5 (C-2); 109,6 (C-3); 103,9 (C-4a); 90,7 (C-10); 84,8 (C-10a); 70,4 (C-18); 31,0 (C-20); 26,1 (C-13), 21,8; 20,2 (C-14; C-16); 19,0 (C-12); 17,9; 15,6; 14,9 (C-15; C-17; C-19); -1,2; -3,1 (C-11a; C-11b).

DEPT 135 (125MHz, CD₂Cl₂); CH/CH₃: δ [ppm] = 128,8; 127,7; 127,7; 120,6; 90,7; 31,0; 26,1; 17,9; 15,6; 14,9; -1,2; -3,1; CH₂: δ [ppm] = 70,4; 21,8; 20,2.

MS (EI): $m/z = 573$ (15%) [M^+]; 517 (3%) [$M^+ - 2CO$]; 489 (100%) [$M^+ - 3CO$]; 460 (2%) [$M^+ - 3CO - C_2H_5$]; 444 (7%) [$M^+ - 3CO - OC_2H_5$]; 437 (67%) [$M^+ - Cr(CO)_3$]; 408 (16%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - C_2H_5$]; 380 (15%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - C(CH_3)_3$]; 351 (3%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - C(CH_3)_3 - C_2H_5$]; 322 (3%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - Si(CH_3)_2C(CH_3)_3$]; 73 (25%) [$C_3H_9Si^+$].

HR-MS: berechnet für $C_{30}H_{39}CrNO_5Si$ 573,200262, gefunden 523,2002.

5.8.5. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[8-(*N*-tert.-butyloxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (40)



Die Umsetzung zum Hydrochinon erfolgt ausgehend von 275 mg (0,55 mmol; 1 eq.) **39** und 0,32 ml (2,75 mmol, 5 eq.) 3-Hexin analog der Arbeitsvorschrift zu **28**. Anschließend läßt man erkalten, entfernt das Lösungsmittel und nichtumgesetztes Alkin im Hochvakuum und nimmt den Rückstand in CH_2Cl_2 auf. Bei Raumtemperatur tropft man im Wasserbad sukzessive 1,1 ml (1,65 mmol, 3eq.) 1,6M-nBuLi-Lösung und 0,36 ml (3,7 mmol, 6eq.) MeOTf hinzu. Es wird über Nacht bis zur vollständigen Schüttung des Hydrochinons nachgerührt (DC-Kontrolle), anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das verbleibende Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt ($CH_2Cl_2/TBME = 40:1 + 5\% \text{ } NEt_3$, $-10^\circ C$). Man erhält 100mg (0,17 mmol) eines orangefarbenen Feststoffs.

Ausbeute: 31%

R_f-Wert: 0,39 (CH₂Cl₂/TBME = 40:1 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 573,60 g/mol

IR (Et₂O): 1959 (s, A₁), 1895; 1884 (br, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 9,21 [dst1, dst2] (d, 8,4 Hz, 2H, 5-H); 7,74-7,63 [dst1, dst2] (m, 6H, 6/9/10-H); 7,48 [dst1, dst2] (d, 7,5 Hz, 2H, 7-H); 3,97 [dst1] (s, 3H, 11-CH₃); 3,96 [dst2] (s, 3H, 11-CH₃); 3,99-3,88 [dst1, dst2] (m, 4H, 16-CH₂); 3,32 [dst1] (s, 3H, 18-CH₃); 3,31 [dst2] (s, 3H, 18-CH₃); 2,90-2,56 [dst1, dst2] (m, 8H, 12/14-CH₂); 1,54 [dst1] (t, 7,2 Hz, 3H, 17-CH₃); 1,53 [dst2] (t, 7,2 Hz, 3H, 17-CH₃); 1,40 [dst1] (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 1,40 [dst2] (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 1,38 [dst1] (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 1,38 [dst2] (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 1,34-1,18 [dst1, dst2] (br, 18H, 21-CH₃).

¹³C-NMR: (125MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 233,5 [dst1], 233,3 [dst2] (Cr-CO); 155,1 [dst1, dst2] (C-19); 141,5 [dst1, dst2] (C-8); 136,1; 135,1; 133,7; 133,1 [dst1, dst2] (C-1; C-4); 131,2; 130,9; 129,7; 129,6 [dst1, dst2] (C-8a; C-4b); 128,3 [dst1, dst2] (C-6); 126,8; 126,5; 126,1; 125,9; 125,4; 124,9 [dst1, dst2] (C-5; C-7; C-10); 121,6; 121,2 [dst1, dst2] (C-9); 109,8 [dst1], 108,9 [dst2], 108,6 [dst1], 108,2 [dst2] (C-2; C-3); 100,2; 99,1 [dst1, dst2] (C-4a); 94,6; 93,3 [dst1, dst2] (C-10a); 80,2; 79,9 [dst1, dst2] (C-20); 72,7 [dst1], 72,0 [dst2] (C-16); 65,8 [dst1], 65,3 [dst2] (C-11); 38,6; 37,7 [dst1, dst2] (C-18); 27,9 [dst1], 27,8 [dst2] (C-21); 21,1; 21,0; 20,8; 20,6 [dst1, dst2] (C-12; C-14); 16,6; 16,2; 15,8; 15,6; 15,2; 15,2 [dst1, dst2] (C-13; C-15; C-17).

DEPT 135 (125MHz, CD₂Cl₂); CH/CH₃: δ [ppm] = 128,3; 126,8; 126,5; 126,1; 125,9; 125,4; 124,9; 121,6; 121,2; 65,8; 65,3; 38,6; 37,7; 27,9; 27,8; 16,6; 16,2; 15,8; 15,6; 15,2; 15,2; CH₂: δ [ppm] = 72,7; 72,0; 21,1; 21,0; 20,8; 20,6.

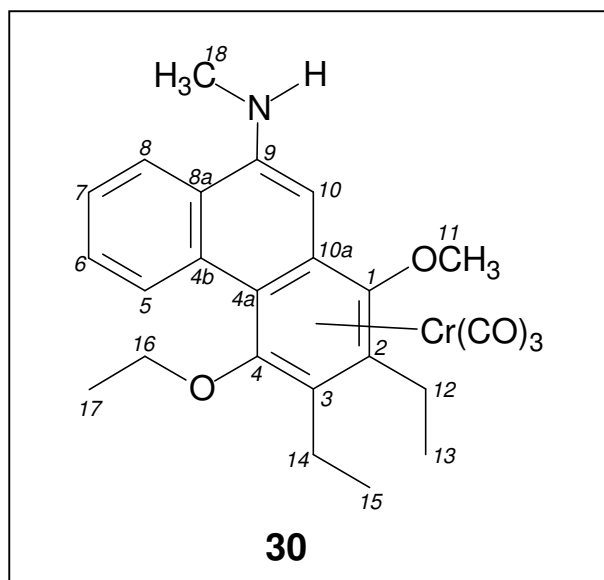
MS (EI): m/z = 573 (33%) [M⁺]; 517 (11%) [M⁺ - 2CO]; 489 (27%) [M⁺ - 3CO]; 437 (15%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 433 (58%) [M⁺ - 3CO - Isobuten]; 389 (18%) [M⁺ - 3CO - Isobuten - CO₂]; 381 (11%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten]; 352 (13%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten - C₂H₅]; 337 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Isobuten - CO₂]; 323

(13%) [M^+ - $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - Isobuten - CO_2 - CH_3]; 308 (58%) [M^+ - $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - Isobuten - CO_2 - C_2H_5].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{CrNO}_7$ 573,181862, gefunden 573,1828.

5.9. Entschützung der BOC-geschützten Aminophenanthrene

5.9.1. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (**30**)



Zur Darstellung von **30** werden 690 mg (1,2 mmol, 1 eq.) **29** nach Vorschrift *b.* (vgl. 5.3. *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Entschützung der BOC-geschützten Verbindungen zu den freien Aminen*) mit TMSOTf / NBu_4F entschützt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 30:1 + 5\% \text{NEt}_3$, -10°C) erhält man 370 mg (0,78 mmol) eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 65%

R_f-Wert: 0,71 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 30:1 + 5\% \text{NEt}_3$)

Molmasse: 473,48 g/mol

IR (Et₂O): 1951 (s, A₁), 1884; 1868 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 9,30 (ddd, 8,5/1,2/0,4 Hz, 1H, 5-H); 7,80 (dd, 8,1/1,2 Hz, 1H, 8-H); 7,69 (ddd, 8,5/7,0/1,2 Hz, 1H, 6-H); 7,61 (ddd, 8,1/7,0/1,2 Hz, 1H, 7-H); 6,23 (s, 1H, 10-H); 4,99 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 3,95 (s, 3H, 11-CH₃); 3,91 (dd, 9,0/7,0 Hz, 1H, 16-CH₂); 3,63 (dd, 9,0/7,0 Hz, 1H, 16-CH₂); 3,09 (d, 5,0 Hz, 3H, 18-CH₃); 2,89 (dq, 14,0/7,5 Hz, 1H, 12/14-CH₂); 2,68 (dq, 14,0/7,5 Hz, 1H, 12/14-CH₂); 2,57 (dq, 14,0/7,5 Hz, 1H, 12/14-CH₂); 2,50 (dq, 14,0/7,5 Hz, 1H, 12/14-CH₂); 1,49 (t, 7,0 Hz, 3H, 17-CH₃); 1,34 (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 1,33 (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃).

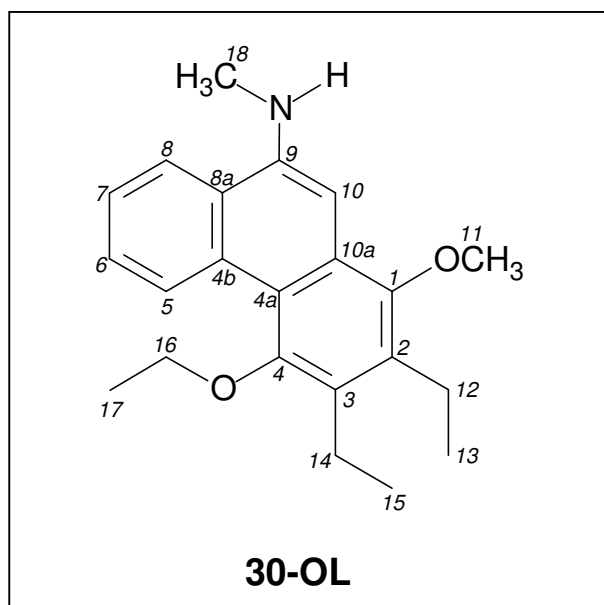
¹³C-NMR: (125MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 234,7 (Cr-CO); 147,0 (C-9); 140,1 (C-1); 132,9 (C-4); 128,8 (C-4b); 128,6; 127,3; 127,2 (C-6; C-7; C-8); 125,3 (C-8a); 120,4 (C-5); 112,4; 111,9 (C-2; C-3); 102,4 (C-4a); 88,4 (C-10); 83,5 (C-10a); 70,3 (C-16); 66,3 (C-11); 30,6 (C-18); 21,9; 19,8 (C-12; C-14); 17,7; 15,3; 14,8 (C-13; C-15; C-17).

DEPT 135 (125MHz, CD₂Cl₂); CH/CH₃: δ [ppm] = 128,6; 127,3; 127,2; 120,4; 88,4; 66,3; 30,6; 17,7; 15,3; 14,8; CH₂: δ [ppm] = 70,3; 21,9; 19,8.

MS (EI): m/z = 473 (11%) [M⁺]; 417 (8%) [M⁺ - 2CO]; 389 (87%) [M⁺ - 3CO]; 359 (5%) [M⁺ - NHCH₃]; 337 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 322 (45%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃]; 308 (11%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C₂H₅]; 293 (13%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃ - C₂H₅].

HR-MS: berechnet für C₂₅H₂₇CrNO₅ 473,129432, gefunden 473,1297.

5.9.2. 9-(N-Methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren (30-OL)



Zur Dekomplexierung von **30** wird das Edukt in Acetonitril aufgenommen und im offenen Rundkolben mit Rückflußkühler bei 90°C refluxiert, bis das Edukt im DC nicht mehr nachgewiesen werden kann. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 100:1 + 5\% \text{NEt}_3$) erhält man den organischen Liganden als weißen Feststoff in quantitativer Ausbeute.

Ausbeute: 100%

R_f-Wert: 0,42 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 100:1 + 5\% \text{NEt}_3$)

Molmasse: 337,46 g/mol

¹H-NMR: (300MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 9,63 (ddd, 8,1/1,7/0,4 Hz, 1H, 5-H); 7,88 (ddd, 8,0/1,8/0,4 Hz, 1H, 8-H); 7,51 (ddd, 8,1/6,8/1,8 Hz, 1H, 6-H); 7,47 (ddd, 8,0/6,8/1,7 Hz, 1H, 7-H); 6,99 (s, 1H, 10-H); 4,45 (br, 1H, N-H); 3,91 (s, 3H, 11-CH₃); 3,68 (q, 2H, 16-CH₂); 3,12 (s, 3H, 18-CH₃); 2,76 (q, 7,5 Hz, 2H, 12/14-CH₂); 2,7 (q, 7,5 Hz, 2H, 12/14-CH₂); 1,39 (t, 7,0 Hz, 3H, 17-CH₃); 1,19 (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 1,17 (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃).

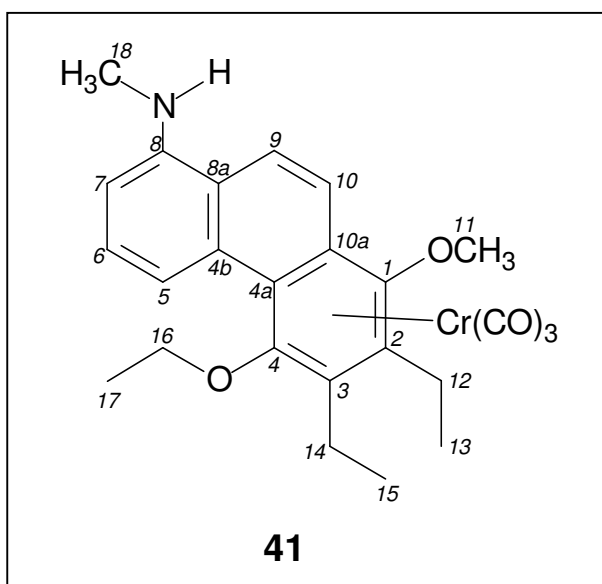
¹³C-NMR: (75MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 151,9; 149,2 (C-1; C-4); 142,2 (C-9); 134,4 (C-4b); 131,7; 130,9 (C-2; C-3); 127,8 (C-8); 127,8 (C-8a); 126,4; 125,9 (C-6; C-7);

125,7 (C-10a); 119,7 (C-5); 118,1 (C-4a); 95,9 (C-10); 68,5 (C-16); 61,3 (C-11); 31,0 (C-18); 20,4; 20,3 (C-12; C-14); 15,9; 15,6; 15,6 (C-13; C-15; C-17).

DEPT 135 (75MHz, CD₂Cl₂); CH/CH₃: δ [ppm] = 127,8; 126,4; 125,9; 119,7; 95,9; 61,3; 31,0; 15,9; 15,6; 15,6; CH₂: δ [ppm] = 68,5; 20,4; 20,3.

MS (EI): m/z = 337 (100%) [M⁺]; 322 (41%) [M⁺ - CH₃]; 308 (10%) [M⁺ - C₂H₅]; 306 (13%) [M⁺ - NCH₃]; 294 (27%) [M⁺ - COCH₃]; 293 (16%) [M⁺ - CH₃ - C₂H₅].

5.9.3. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[8-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (41**)**



Zur Darstellung von **41** werden 100 mg (0,17 mmol, 1 eq.) **40** nach Vorschrift *b.* (vgl. 5.3. *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Entschützung der BOC-geschützten Verbindungen zu den freien Aminen*) mit TMSOTf / NBu₄F entschützt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (CH₂Cl₂/Et₂O = 70:1 + 5%o NEt₃, -10°C) erhält man 65 mg (0,14 mmol) eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 81%

R_f-Wert: 0,57 (CH₂Cl₂/Et₂O = 70:1 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 473,49 g/mol

IR (Et₂O): 1957 (s, A₁), 1892; 1878 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 8,67 (d, 8,6 Hz, 1H, 5-H); 7,75 (d, 9,3 Hz, 1H, 9-H); 7,58 (dd, 8,6/7,5 Hz, 1H, 6-H); 7,57 (d, 9,3 Hz, 1H, 10-H); 6,87 (d, 7,5 Hz, 1H, 7-H); 4,51 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 3,97 (s, 3H, 11-CH₃); 3,94 (dq, 8,8/7,0 Hz, 1H, 16-CH₂); 3,79 (dq, 8,8/7,0 Hz, 1H, 16-CH₂); 3,01 (d, 5,0 Hz, 3H, 18-CH₃); 2,85 (dq, 14,0/7,5 Hz, 1H, 12/14-CH₂); 2,74 (dq, 14,0/7,5 Hz, 1H, 12/14-CH₂); 2,69 (dq, 14,0/7,5 Hz, 1H, 12/14-CH₂); 2,60 (dq, 14,0/7,5 Hz, 1H, 12/14-CH₂); 1,52 (t, 7,0 Hz, 3H, 17-CH₃); 1,38 (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃); 1,37 (t, 7,5 Hz, 3H, 13/15-CH₃).

¹³C-NMR: (125MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 233,8 (Cr-CO); 145,8 (C-8); 136,3 (C-1); 133,1 (C-4); 130,9 (C-4b); 129,2 (C-6); 123,0 (C-5); 119,7 (C-8a); 118,7 (C-9/10); 115,9 (C-9/10); 109,6 (C-2); 108,3 (C-7); 108,1 (C-3); 100,8 (C-10a); 94,5 (C-4a); 72,1 (C-16); 65,6 (C-11); 30,9 (C-18); 21,1; 20,6 (C-12; C-14); 16,5; 15,6; 15,2 (C-13; C-15; C-17).

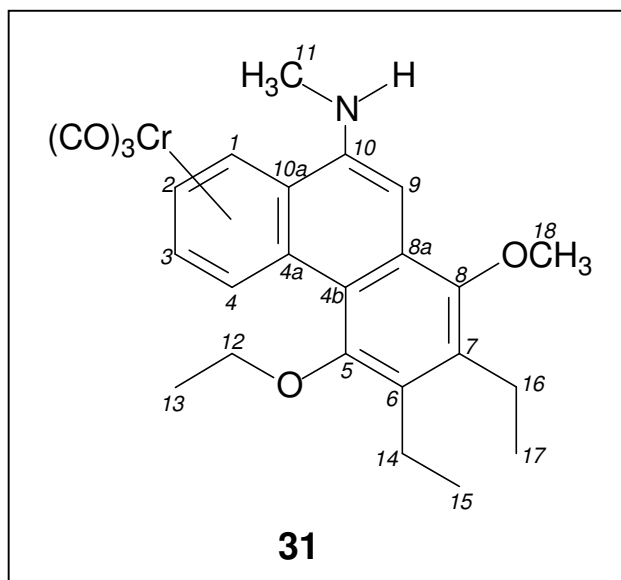
DEPT 135 (125MHz, CD₂Cl₂); CH/CH₃: δ [ppm] = 129,2; 123,0; 118,7; 115,9; 108,3; 65,6; 30,9; 16,5; 15,6; 15,2; CH₂: δ [ppm] = 72,1; 21,1; 20,6.

MS (EI): m/z = 473 (7%) [M⁺]; 417 (5%) [M⁺ - 2CO]; 389 (52%) [M⁺ - 3CO]; 359 (16%) [M⁺ - NHCH₃]; 337 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 322 (11%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃]; 308 (57%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C₂H₅]; 293 (18%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃ - C₂H₅].

HR-MS: berechnet für C₂₅H₂₇CrNO₅ 473,129433, gefunden 473,1293.

5.10. Thermische Umlagerungen der Aminophenanthrene

5.10.1. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[10-(N-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxyphenanthren]chrom(0) (**31**)



Zur Darstellung von **31** werden 30mg (0,06 mmol) **30** in einem kleinen Schlenk vorgelegt und im Hochvakuum bei 195°C aufgeschmolzen. Man hält 2,5h bei dieser Temperatur, läßt dann erkalten und reinigt den roten Feststoff säulenchromatographisch auf (CH₂Cl₂/Et₂O = 70:1 + 5%o NEt₃, -10°C). Man erhält 11 mg (0,023 mmol) **31** als gelben Feststoff neben 13 mg (0,027 mmol) Edukt.

Ausbeute: 38%

R_f-Wert: 0,58 (CH₂Cl₂/Et₂O = 30:1 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 473,48 g/mol

IR (Et₂O): 1965 (s, A₁), 1899; 1891 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 8,01 (dd, 6,9/1,5 Hz, 1H, 4-H); 6,79 (s, 1H, 9-H); 5,99 (dd, 6,4/1,5 Hz, 1H, 1-H); 5,62 (ddd, 6,9/5,9/1,5 Hz, 1H, 3-H); 5,59 (ddd, 6,4/5,9/1,5 Hz, 1H, 2-H); 4,12 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 3,93 (dd, 9,4/7,0 Hz, 1H, 12-CH₂); 3,87 (s, 3H, 18-CH₃); 3,84 (dd, 9,4/7,0 Hz, 1H, 12-CH₂); 3,08 (d, 5,0

Hz, 3H, 11-CH₃); 2,91-2,77 (m, 4H, 14/16-CH₂); 1,53 (t, 7,0 Hz, 3H, 13-CH₃); 1,25 (t, 7,5 Hz, 3H, 15/17-CH₃); 1,25 (t, 7,5 Hz, 3H, 15/17-CH₃).

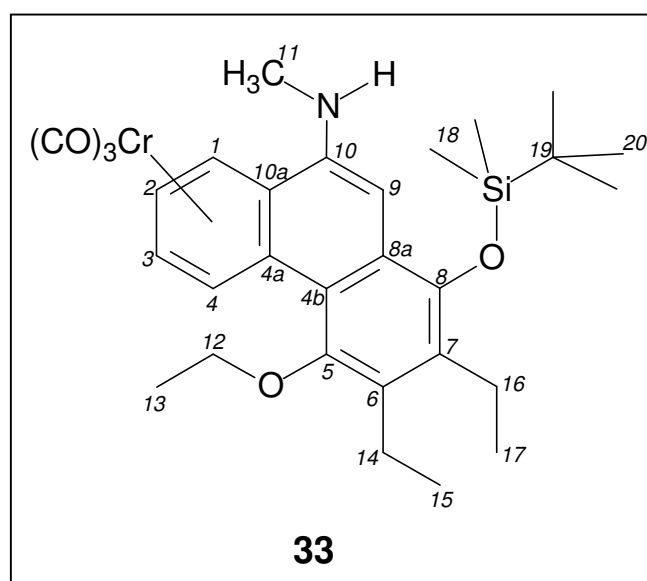
¹³C-NMR: (125MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 233,1 (Cr-CO); 152,2 (C-8); 149,4 (C-5); 141,6 (C-10); 136,9 (C-7); 133,3 (C-6); 128,0 (C-4b); 115,9 (C-8a); 105,2 (C-4a); 96,6 (C-10a); 96,4 (C-9); 92,7; 91,9; 91,3 (C-1; C-2; C-3); 84,9 (C-4); 69,8 (C-12); 61,8 (C-18); 30,9 (C-11); 20,4; 20,2 (C-14; C-16); 15,6; 15,6; 15,4 (C-13; C-15; C-17).

DEPT 135 (125MHz, CD₂Cl₂); CH/CH₃: δ [ppm] = 96,4; 92,7; 91,9; 91,3; 84,9; 61,8; 30,9; 15,6; 15,6; 15,4; CH₂: δ [ppm] = 69,8; 20,4; 20,2.

MS (EI): m/z = 473 (14%) [M⁺]; 417 (7%) [M⁺ - 2CO]; 389 (93%) [M⁺ - 3CO]; 359 (9%) [M⁺ - NHCH₃]; 337 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 322 (48%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃]; 308 (25%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C₂H₅]; 294 (32%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C₂H₅ - NHCH₃]; 293 (18%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃ - C₂H₅].

HR-MS: berechnet für C₂₅H₂₇CrNO₅ 473,129433, gefunden 473,1283.

5.10.2. 1,2,3,4,4a,10a-η⁶-Tricarbonyl[10-(N-methyl)amino-8-tert.-butyldimethylsilyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylphenanthren]chrom(0) (33)



Zur Darstellung von **33** werden 35 mg (0,06 mmol) **32** in einem kleinen Schlenk vorgelegt und im Hochvakuum bei 180°C aufgeschmolzen. Man hält 2,5h bei dieser Temperatur, läßt dann erkalten und reinigt den roten Feststoff säulenchromatographisch auf (PE/TBME = 1:1 + 5%o NEt₃, -10°C). Man erhält 20 mg (0,035 mmol) **33** als gelben Feststoff neben 7 mg Edukt.

Ausbeute: 59%

R_f-Wert: 0,50 (PE/TBME 1:1 + 5%o NEt₃)

Molmasse: 573,72 g/mol

IR (Et₂O): 1965 (s, A₁), 1901; 1889 (br, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 8,01 (dd, 7,0/1,4 Hz, 1H, 4-H); 6,79 (s, 1H, 9-H); 5,99 (dd, 6,7/1,4 Hz, 1H, 1-H); 5,62 (ddd, 7,1/6,0/1,4 Hz, 1H, 3-H); 5,58 (ddd, 6,7/6,0/1,4 Hz, 1H, 2-H); 4,05 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 3,92 (dd, 9,4/7,0 Hz, 1H, 12-CH₂); 3,79 (dd, 9,4/7,0 Hz, 1H, 12-CH₂); 3,07 (d, 5,0 Hz, 3H, 11-CH₃); 2,91-2,74 (m, 4H, 14/16-CH₂); 1,52 (t, 7,0 Hz, 3H, 13-CH₃); 1,25 (t, 7,5 Hz, 3H, 15/17-CH₃); 1,16 (t, 7,5 Hz, 3H, 15/17-CH₃); 1,05 (s, 9H, 20-CH₃); 0,22 (s, 3H, 18a-CH₃); 0,19 (s, 3H, 18b-CH₃).

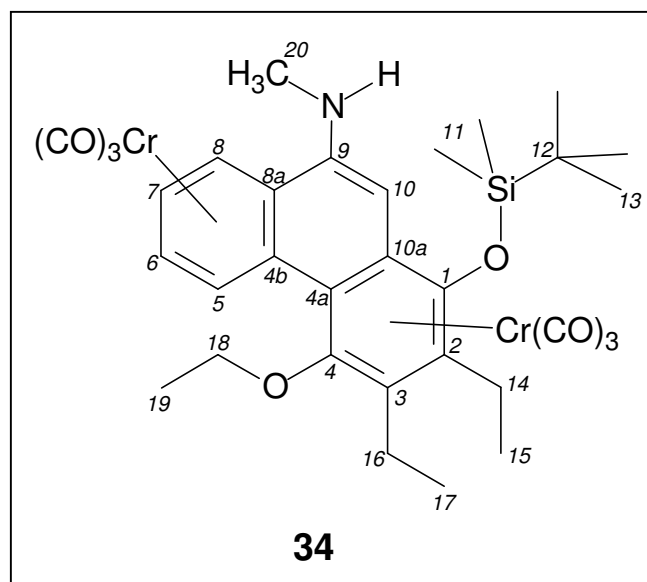
¹³C-NMR: (125MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 233,2 (Cr-CO); 150,2 4 (C-5); 144,4 (C-8); 140,3 (C-10); 134,2 (C-7); 133,1 (C-6); 127,1 (C-4b); 115,6 (C-8a); 105,2 (C-4a); 98,6 (C-9); 96,7 (C-10a); 92,6; 91,9; 91,3 (C-1; C-2; C-3); 85,0 (C-4); 69,8 (C-12); 31,2 (C-11); 25,9 (C-20); 21,1; 20,3 (C-14; C-16); 18,7 (C-19); 15,8; 15,5; 14,5 (C-13; C-15; C-17); -3,0 (C-18a); -3,1 (C-18b).

DEPT 135 (125MHz, CD₂Cl₂); CH/CH₃: δ [ppm] = 98,6; 92,6; 91,9; 91,3; 85,0; 31,2; 25,9; 15,8; 15,5; 14,5; -3,0; -3,1; CH₂: δ [ppm] = 69,8; 21,1; 20,3.

MS (EI): m/z = 573 (2%) [M⁺]; 489 (24%) [M⁺ - 3CO]; 437 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 408 (29%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C₂H₅]; 380 (18%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C(CH₃)₃]; 351 (2%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C(CH₃)₃ - C₂H₅]; 322 (4%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - Si(CH₃)₂C(CH₃)₃]; 73 (33%) [C₃H₉Si⁺].

HR-MS: berechnet für $C_{30}H_{39}CrNO_5Si$ 573,200262, gefunden 523,20021.

5.10.3. Hexacarbonyl[μ -(1,2,3,4,4a,10a- η^6 :4b,5,6,7,8,8a- η^6 -[10-(N-methyl)amino-8-tert.-butyldimethylsilyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylphenanthren])]]dichrom(0) (34**)**



Verbindung **34** kann als Nebenprodukt bei der thermischen Umlagerung von **32** zu **33** in geringen Ausbeuten (5-10%) als gelber Feststoff erhalten werden.

R_f-Wert: 0,41 (PE/TBME 1:1 + 5% NEt_3)

Molmasse: 709,75 g/mol

1H -NMR: (500MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 7,59 (dd, 7,0/0,9 Hz, 1H, 5-H); 6,17 (s, 1H, 10-H); 5,90 (dd, 7,0/0,9 Hz; 1H, 8-H); 5,68 (ddd, 7,0/6,0/0,9 Hz, 1H, 6-H); 5,54 (ddd, 7,0/6,0/0,9 Hz, 1H, 7-H); 4,38 (dd, 9,2/7,0 Hz, 1H, 18- CH_2); 4,23 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 3,95 (dd, 9,2/7,0 Hz, 1H, 18- CH_2); 2,83-2,50 (m, 4H, 14/16- CH_2); 3,02 (d, 5,0 Hz, 3H, 20- CH_3); 1,58 (t, 7,0 Hz, 3H, 19- CH_3); 1,32 (t, 7,5 Hz, 3H, 15/17- CH_3); 1,09 (s, 9H, 13- CH_3); 0,44 (s, 3H, 11a- CH_3); 0,43 (s, 3H, 11b- CH_3).

^{13}C -NMR: (125MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 234,5; 232,6 (Cr(1)-CO; Cr(2)-CO); 143,8 (C-9); 139,3 (C-1); 137,2 (C-4); 113,1 (C-2); 109,3 (C-3); 106,6 (C-4b); 104,6 (C-4a);

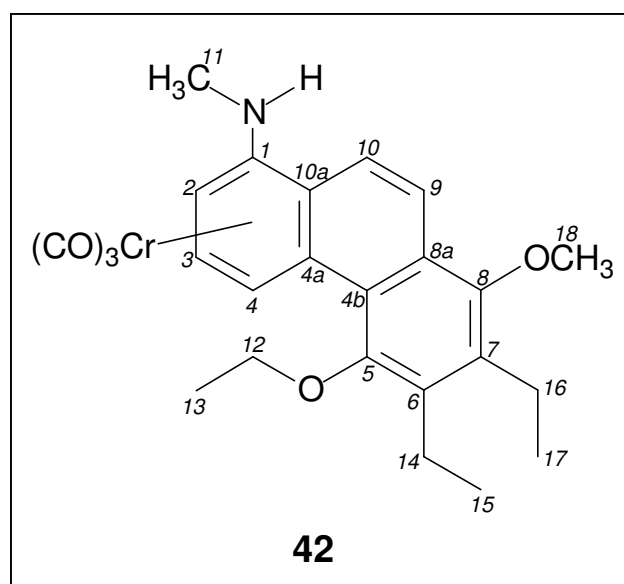
94,8 (C-8a); 93,3 (C-10); 92,6; 91,7 (C-7; C-8); 90,5 (C-10a); 89,8 (C-6); 86,1 (C-5); 72,7 (C-18); 30,9 (C-20); 25,8 (C-13), 21,2; 20,3 (C-14; C-16); 18,8 (C-12); 16,9; 15,4; 15,3 (C-15; C-17; C-19); -1,9; -2,9 (C-11a; C-11b).

DEPT 135 (125MHz, CD₂Cl₂); CH/CH₃: δ [ppm] = 93,3; 92,6; 91,7; 89,8; 86,1; 30,9; 25,8; 16,9; 15,4; 15,3; -1,9; -2,9; CH₂: δ [ppm] = 72,7; 21,1; 20,3.

MS (EI): m/z = 709 (1%) [M^+]; 625 (1%) [$M^+ - 3CO$]; 573(13%) [$M^+ - Cr(CO)_3$]; 517 (3%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - 2CO$]; 489 (100%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - 3CO$]; 444 (11%) [$M^+ - 3CO - Cr(CO)_3 - OC_2H_5$]; 437 (78%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - Cr(CO)_3$]; 408 (22%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - Cr(CO)_3 - C_2H_5$]; 380 (15%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - Cr(CO)_3 - C(CH_3)_3$]; 322 (3%) [$M^+ - Cr(CO)_3 - Cr(CO)_3 - Si(CH_3)_2C(CH_3)_3$]; 73 (24%) [$C_3H_9Si^+$].

HR-MS: berechnet für C₃₃H₃₉Cr₂NO₈Si 709,125515, gefunden 709,1259.

5.10.4. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[1-(N-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxyphenanthren]chrom(0) (**42**)



Zur Darstellung von **42** wird **41** in Di-n-butylether gelöst, in drei Zyklen „freeze, pump and thaw“ von Sauerstoffresten befreit und im vortemperierten Ölbad bei 115°C für 25 h refluxiert. Man läßt erkalten, reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch auf (CH₂Cl₂/Et₂O = 70:1 + 5% NEt₃; -10°C) und erhält das Produkt als gelben Feststoff.

Ausbeute: 80%

R_f-Wert: 0,59 (CH₂Cl₂/Et₂O = 70:1 + 5% NEt₃)

Molmasse: 473,49 g/mol

IR (Et₂O): 1949 (s, A₁), 1874 (m, E) cm⁻¹.

¹H-NMR: (500MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 7,77 (d, 9,6 Hz, 1H, 9-H); 7,46 (ddd, 7,0/0,7/0,5 Hz, 1H, 4-H); 7,38 (dd, 9,6/0,5 Hz, 1H, 10-H); 5,86 (dd, 7,0/6,5 Hz, 1H, 3-H); 5,02 (d, 6,5 Hz, 1H, 2-H); 4,37 (q, 5,0 Hz, 1H, N-H); 3,95 (dq, 9,2/7,0 Hz, 1H, 12-CH₃); 3,91 (dq, 9,2/7,0 Hz, 1H, 12-CH₃); 3,87 (s, 3H, 18-CH₃); 2,99 (d, 5,0 Hz, 3H, 11-CH₃); 2,88 (q, 7,5 Hz, 2H, 14/16-CH₂); 2,87 (q, 7,5 Hz, 2H, 14/16-CH₂); 1,53 (t, 7,0 Hz, 3H, 13-CH₃); 1,28 (t, 7,5 Hz, 3H, 15/17-CH₃); 1,26 (t, 7,5 Hz, 3H, 15/17-CH₃).

¹³C-NMR: (125MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 235,0 (Cr-CO); 152,8 (C-8); 151,2 (C-5); 138,6 (C-7); 137,6 (C-6); 129,8 (C-4b); 126,1 (C-1); 122,3 (C-8a); 121,9 (C-10); 118,8 (C-9); 107,2 (C-4a); 95,2 (C-3); 90,2 (C-10a); 82,4 (C-4); 72,5 (C-2); 70,2 (C-12); 62,7 (C-18); 30,7 (C-11); 20,6; 20,4 (C-14; C-16); 15,5; 15,4; 15,3 (C-13; C-15; C-17).

DEPT 135 (125MHz, CD₂Cl₂); CH/CH₃: δ [ppm] = 121,9; 118,8; 95,2; 82,4; 72,5; 62,7; 30,7; 15,5; 15,4; 15,3; CH₂: δ [ppm] = 70,2; 20,6; 20,4.

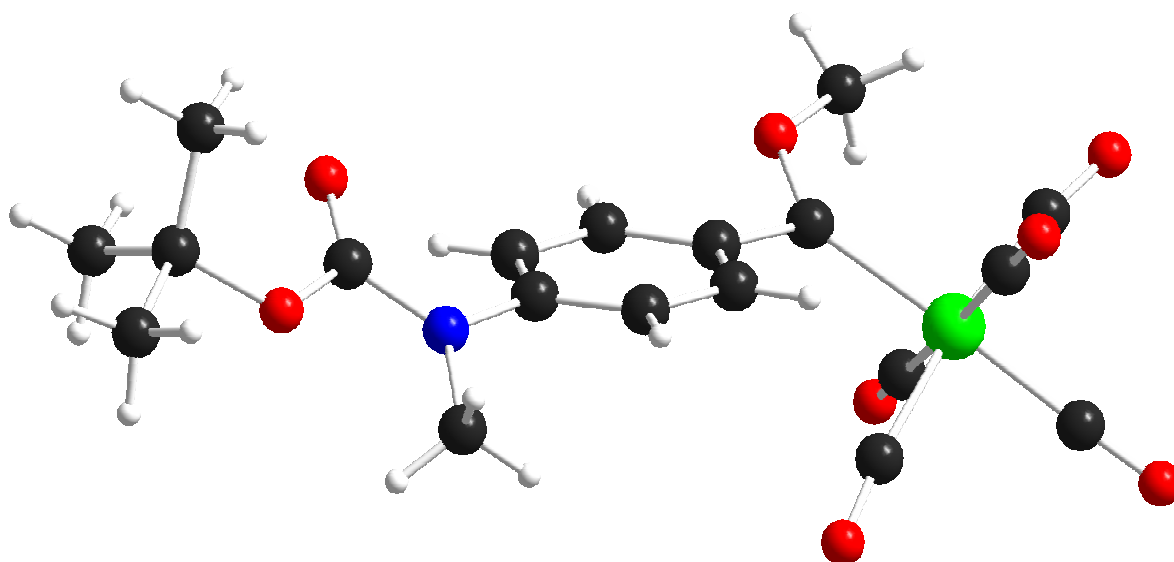
MS (EI): m/z = 473 (3%) [M⁺]; 417 (3%) [M⁺ - 2CO]; 389 (20%) [M⁺ - 3CO]; 359 (7%) [M⁺ - NHCH₃]; 337 (100%) [M⁺ - Cr(CO)₃]; 322 (13%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃]; 308 (60%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - C₂H₅]; 293 (22%) [M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃ - C₂H₅].

HR-MS: berechnet für C₂₅H₂₇CrNO₅ 473,129433, gefunden 473,1292.

E. Anhang

1. Röntgenstrukturanalysen

1.1. Pentacarbonyl[(4-(*N*-methyl-*N*-*tert*-butyloxycarbonyl)aminophenyl)-methoxycarben]chrom(0) (5-Me)



Crystal data and structure refinement for 5-Me

Empirical formula	C ₁₉ H ₁₉ CrNO ₈
Formula weight	441.35
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K _α)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 13.4635(3) Å α = 90° b = 12.6367(3) Å β = 107.727(1)° c = 12.4168(3) Å γ = 90°

Volume	2012.22(8) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.457 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.614 mm ⁻¹
F(000)	912
Crystal size	0.40 x 0.10 x 0.05 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	3.12 to 25.03°
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 15, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	17933 / 3539 [R _{int} = 0.0491]
Completeness to θ = 25.03°	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3539 / 0 / 263
Goodness-of-fit on F ²	0.968
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0709
R indices (all data)	R1 = 0.0567, wR2 = 0.0767
Largest diff. peak and hole	0.275 and -0.306 e. Å ⁻³

Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for 5-Me. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Cr(1)	8997(1)	1438(1)	7695(1)	19(1)
C(1A)	10042(2)	496(2)	8493(2)	23(1)
O(1A)	10680(1)	-76(1)	9009(1)	32(1)
C(1B)	9176(2)	2047(2)	9129(2)	23(1)
O(1B)	9379(1)	2359(1)	10041(1)	32(1)
C(1C)	9003(2)	683(2)	6362(2)	23(1)
O(1C)	9071(1)	183(1)	5621(1)	33(1)

C(1D)	10005(2)	2415(2)	7496(2)	22(1)
O(1D)	10623(1)	3009(1)	7420(1)	30(1)
C(1E)	7966(2)	521(2)	7938(2)	23(1)
O(1E)	7360(1)	-38(1)	8105(1)	33(1)
C(1)	7125(2)	2223(2)	5616(2)	19(1)
C(2)	6848(2)	3018(2)	4782(2)	21(1)
C(3)	6230(2)	2807(2)	3693(2)	21(1)
C(4)	5830(2)	1796(2)	3403(2)	20(1)
C(5)	6061(2)	1012(2)	4223(2)	24(1)
C(6)	6706(2)	1218(2)	5305(2)	25(1)
C(7)	7856(2)	2460(2)	6759(2)	19(1)
O(1)	7678(1)	3457(1)	6962(1)	22(1)
C(8)	8251(2)	4003(2)	7984(2)	26(1)
N(1)	5227(1)	1536(2)	2276(1)	21(1)
C(9)	5324(2)	473(2)	1837(2)	29(1)
C(10)	4500(2)	2241(2)	1636(2)	23(1)
O(2)	4336(1)	3121(1)	1920(1)	31(1)
O(3)	3997(1)	1769(1)	643(1)	23(1)
C(11)	3081(2)	2276(2)	-182(2)	21(1)
C(12)	2787(2)	1441(2)	-1099(2)	30(1)
C(13)	2232(2)	2445(2)	355(2)	37(1)
C(14)	3404(2)	3285(2)	-635(2)	36(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 5-Me

Cr(1)-C(1A)	1.879(2)	C(1D)-Cr(1)-C(1C)	91.16(9)
Cr(1)-C(1B)	1.887(2)	C(1A)-Cr(1)-C(7)	177.82(9)
Cr(1)-C(1E)	1.901(3)	C(1B)-Cr(1)-C(7)	97.77(9)
Cr(1)-C(1D)	1.906(3)	C(1E)-Cr(1)-C(7)	90.95(9)
Cr(1)-C(1C)	1.912(2)	C(1D)-Cr(1)-C(7)	87.66(9)
Cr(1)-C(7)	2.071(2)	C(1C)-Cr(1)-C(7)	91.34(9)
C(1A)-O(1A)	1.155(3)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.3(2)

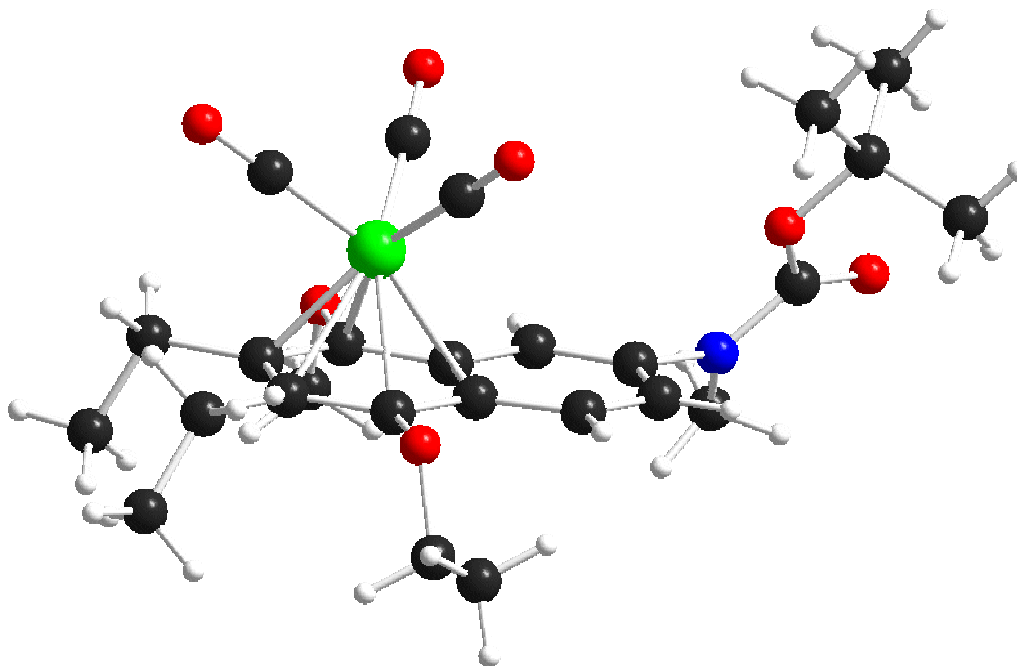
C(1B)-O(1B)	1.151(2)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	172.9(2)
C(1C)-O(1C)	1.143(3)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	174.44(19)
C(1D)-O(1D)	1.146(3)	O(1D)-C(1D)-Cr(1)	177.40(18)
C(1E)-O(1E)	1.145(3)	O(1E)-C(1E)-Cr(1)	178.58(19)
C(1)-C(6)	1.396(3)	C(6)-C(1)-C(2)	116.83(19)
C(1)-C(2)	1.409(3)	C(6)-C(1)-C(7)	122.7(2)
C(1)-C(7)	1.490(3)	C(2)-C(1)-C(7)	120.5(2)
C(2)-C(3)	1.381(3)	C(3)-C(2)-C(1)	121.8(2)
C(3)-C(4)	1.390(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120.1(2)
C(4)-C(5)	1.388(3)	C(5)-C(4)-C(3)	118.93(19)
C(4)-N(1)	1.426(3)	C(5)-C(4)-N(1)	119.3(2)
C(5)-C(6)	1.384(3)	C(3)-C(4)-N(1)	121.76(19)
C(7)-O(1)	1.321(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.8(2)
O(1)-C(8)	1.444(2)	C(5)-C(6)-C(1)	121.4(2)
N(1)-C(10)	1.382(3)	O(1)-C(7)-C(1)	105.51(17)
N(1)-C(9)	1.470(3)	O(1)-C(7)-Cr(1)	129.37(15)
C(10)-O(2)	1.207(3)	C(1)-C(7)-Cr(1)	124.81(16)
C(10)-O(3)	1.351(3)	C(7)-O(1)-C(8)	122.95(16)
O(3)-C(11)	1.487(2)	C(10)-N(1)-C(4)	120.50(19)
C(11)-C(13)	1.505(3)	C(10)-N(1)-C(9)	120.20(17)
C(11)-C(14)	1.509(3)	C(4)-N(1)-C(9)	119.10(17)
C(11)-C(12)	1.514(3)	O(2)-C(10)-O(3)	126.02(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	84.30(9)	O(2)-C(10)-N(1)	125.87(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1E)	89.75(10)	O(3)-C(10)-N(1)	108.1(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1E)	89.32(10)	C(10)-O(3)-C(11)	121.24(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1D)	91.74(10)	O(3)-C(11)-C(13)	109.76(16)
C(1B)-Cr(1)-C(1D)	88.11(9)	O(3)-C(11)-C(14)	110.40(18)
C(1E)-Cr(1)-C(1D)	176.89(10)	C(13)-C(11)-C(14)	112.9(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	86.58(9)	O(3)-C(11)-C(12)	100.96(17)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	170.82(9)	C(13)-C(11)-C(12)	111.9(2)
C(1E)-Cr(1)-C(1C)	91.66(10)	C(14)-C(11)-C(12)	110.30(18)

Torsion angles [°] for 5-Me

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	17(7)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.6(4)
C(1E)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-72(7)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0.8(3)
C(1D)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	105(7)	C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	-177.5(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-164(7)	C(6)-C(1)-C(7)-O(1)	-149.0(2)
C(7)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	179(100)	C(2)-C(1)-C(7)-O(1)	32.7(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	15.0(17)	C(6)-C(1)-C(7)-Cr(1)	36.9(3)
C(1E)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	104.8(17)	C(2)-C(1)-C(7)-Cr(1)	-141.33(18)
C(1D)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-77.0(17)	C(1A)-Cr(1)-C(7)-O(1)	-134(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	9(2)	C(1B)-Cr(1)-C(7)-O(1)	28.1(2)
C(7)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-164.3(17)	C(1E)-Cr(1)-C(7)-O(1)	117.5(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-3(2)	C(1D)-Cr(1)-C(7)-O(1)	-59.7(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	4(3)	C(1C)-Cr(1)-C(7)-O(1)	-150.8(2)
C(1E)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-92(2)	C(1A)-Cr(1)-C(7)-C(1)	39(3)
C(1D)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	89(2)	C(1B)-Cr(1)-C(7)-C(1)	-159.31(18)
C(7)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	177(2)	C(1E)-Cr(1)-C(7)-C(1)	-69.86(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-67(4)	C(1D)-Cr(1)-C(7)-C(1)	112.92(19)
C(1B)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	17(4)	C(1C)-Cr(1)-C(7)-C(1)	21.81(19)
C(1E)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	52(5)	C(1)-C(7)-O(1)-C(8)	-178.51(18)
C(1C)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-153(4)	Cr(1)-C(7)-O(1)-C(8)	-4.8(3)
C(7)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	115(4)	C(5)-C(4)-N(1)-C(10)	142.5(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	30(9)	C(3)-C(4)-N(1)-C(10)	-40.2(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-54(9)	C(5)-C(4)-N(1)-C(9)	-32.4(3)
C(1D)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-88(9)	C(3)-C(4)-N(1)-C(9)	144.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	117(9)	C(4)-N(1)-C(10)-O(2)	3.4(4)
C(7)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-152(9)	C(9)-N(1)-C(10)-O(2)	178.2(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.9(3)	C(4)-N(1)-C(10)-O(3)	-175.89(18)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	175.5(2)	C(9)-N(1)-C(10)-O(3)	-1.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.5(3)	O(2)-C(10)-O(3)-C(11)	-6.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.1(3)	N(1)-C(10)-O(3)-C(11)	172.90(17)
C(2)-C(3)-C(4)-N(1)	-177.3(2)	C(10)-O(3)-C(11)-C(13)	-59.8(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-2.1(3)	C(10)-O(3)-C(11)-C(14)	65.3(3)

N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	175.3(2)	C(10)-O(3)-C(11)-C(12)	-177.98(19)
---------------------	----------	------------------------	-------------

1.2. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(*N*-*tert*-butyloxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (9)



Crystal data and structure refinement for 9

Empirical formula	C ₂₆ H ₃₃ CrNO ₇
Formula weight	523.53
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 13.7986(8) Å α = 90° b = 22.1797(12) Å β = 108.536(2)° c = 9.0461(4) Å γ = 90°
Volume	2624.9(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.325 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.480 mm ⁻¹
F(000)	1104

Crystal size	0.50 x 0.45 x 0.20 mm
θ range for data collection	3.00° to 25.02°
Limiting indices	$-16 \leq h \leq 15$, $-26 \leq k \leq 25$, $-10 \leq l \leq 8$
Reflections collected / unique	11504 / 4501 [$R_{\text{int}} = 0.0485$]
Completeness to $\theta = 25.02^\circ$	96.9 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4501 / 7 / 316
Goodness-of-fit on F^2	0.917
Final R indices [$I > 2\sigma_I$]	$R1 = 0.0439$, $wR2 = 0.0868$
R indices (all data)	$R1 = 0.0950$, $wR2 = 0.0997$
Largest diff. peak and hole	0.362 and -0.435 e. Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 9. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cr(1)	3294(1)	5841(1)	939(1)	25(1)
C(1A)	4272(3)	5247(1)	1300(4)	33(1)
O(1A)	4860(2)	4858(1)	1531(3)	49(1)
C(1B)	2551(3)	5420(1)	-775(4)	39(1)
O(1B)	2072(2)	5157(1)	-1864(3)	65(1)
C(1C)	3897(2)	6241(1)	-325(4)	33(1)
O(1C)	4269(2)	6486(1)	-1132(3)	52(1)
C(1)	3077(2)	5613(1)	3194(3)	26(1)
O(1)	3362(2)	5081(1)	4025(2)	30(1)
C(11)	3164(3)	5092(1)	5493(3)	37(1)
C(2)	2113(2)	5663(1)	2065(3)	26(1)
C(21)	1374(2)	5136(1)	1796(4)	34(1)
C(22)	629(3)	5166(2)	2707(4)	54(1)
C(3)	1855(2)	6215(1)	1174(3)	24(1)
C(31)	827(2)	6298(1)	-46(4)	37(1)

C(32) ^a	-37(4)	6462(2)	455(6)	48(1)
C(32B) ^b	736(7)	6498(4)	-1568(8)	48(1)
C(4)	2582(2)	6677(1)	1473(3)	25(1)
O(4)	2364(2)	7209(1)	625(2)	29(1)
C(41)	1997(3)	7681(1)	1422(4)	37(1)
C(42)	1946(3)	8252(1)	505(4)	60(1)
C(4A)	3561(2)	6629(1)	2632(3)	23(1)
C(5)	4315(2)	7094(1)	2902(4)	28(1)
C(6)	5229(3)	7033(1)	4016(4)	30(1)
C(7)	5491(2)	6497(1)	4921(3)	26(1)
N(7)	6451(2)	6456(1)	6119(3)	27(1)
C(71)	6483(3)	6307(1)	7701(3)	39(1)
C(72)	7365(3)	6486(1)	5817(4)	31(1)
O(72)	8185(2)	6462(1)	6826(3)	36(1)
O(73)	7205(2)	6533(1)	4276(2)	41(1)
C(74)	8052(3)	6649(1)	3666(4)	42(1)
C(75)	8547(3)	7247(1)	4272(5)	71(1)
C(76)	8827(3)	6145(1)	4084(4)	48(1)
C(77)	7513(3)	6665(2)	1915(4)	82(2)
C(8)	4805(2)	6038(1)	4668(3)	25(1)
C(8A)	3821(2)	6087(1)	3534(3)	23(1)

a) S.o.f = 0.658(5); b) S.o.f = 0.352(2)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 9

Cr(1)-C(1B)	1.821(4)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)	90.77(12)
Cr(1)-C(1A)	1.840(3)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)	117.52(12)
Cr(1)-C(1C)	1.842(3)	C(1)-Cr(1)-C(8A)	37.06(10)
Cr(1)-C(1)	2.213(3)	C(2)-Cr(1)-C(8A)	67.13(11)
Cr(1)-C(2)	2.214(3)	C(4)-Cr(1)-C(8A)	66.20(10)
Cr(1)-C(4)	2.222(3)	C(3)-Cr(1)-C(8A)	79.34(10)
Cr(1)-C(3)	2.225(3)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)	36.55(9)

Cr(1)-C(4A)	2.276(3)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.5(3)
Cr(1)-C(8A)	2.292(3)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	179.4(3)
Cr(1)-Ar	1.730(2)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	179.0(3)
C(1A)-O(1A)	1.156(3)	O(1)-C(1)-C(2)	120.2(3)
C(1B)-O(1B)	1.155(4)	O(1)-C(1)-C(8A)	116.6(3)
C(1C)-O(1C)	1.153(3)	C(2)-C(1)-C(8A)	123.1(3)
C(1)-O(1)	1.387(3)	O(1)-C(1)-Cr(1)	126.58(18)
C(1)-C(2)	1.400(4)	C(2)-C(1)-Cr(1)	71.61(16)
C(1)-C(8A)	1.434(4)	C(8A)-C(1)-Cr(1)	74.46(15)
O(1)-C(11)	1.439(3)	C(1)-O(1)-C(11)	112.4(2)
C(2)-C(3)	1.447(4)	C(1)-C(2)-C(3)	118.9(2)
C(2)-C(21)	1.520(4)	C(1)-C(2)-C(21)	119.2(3)
C(21)-C(22)	1.509(4)	C(3)-C(2)-C(21)	121.9(3)
C(3)-C(4)	1.399(4)	C(1)-C(2)-Cr(1)	71.52(16)
C(3)-C(31)	1.506(4)	C(3)-C(2)-Cr(1)	71.38(15)
C(31)-C(32B)	1.415(6)	C(21)-C(2)-Cr(1)	128.18(18)
C(31)-C(32)	1.450(5)	C(22)-C(21)-C(2)	114.6(2)
C(4)-O(4)	1.389(3)	C(4)-C(3)-C(2)	118.5(3)
C(4)-C(4A)	1.426(4)	C(4)-C(3)-C(31)	120.3(2)
O(4)-C(41)	1.450(3)	C(2)-C(3)-C(31)	121.3(2)
C(41)-C(42)	1.504(4)	C(4)-C(3)-Cr(1)	71.55(16)
C(4A)-C(5)	1.430(4)	C(2)-C(3)-Cr(1)	70.57(15)
C(4A)-C(8A)	1.433(4)	C(31)-C(3)-Cr(1)	129.56(19)
C(5)-C(6)	1.348(4)	C(32B)-C(31)-C(32)	113.5(5)
C(6)-C(7)	1.423(4)	C(32B)-C(31)-C(3)	121.5(4)
C(7)-C(8)	1.359(4)	C(32)-C(31)-C(3)	118.5(3)
C(7)-N(7)	1.423(4)	O(4)-C(4)-C(3)	120.0(3)
N(7)-C(72)	1.375(4)	O(4)-C(4)-C(4A)	117.2(2)
N(7)-C(71)	1.455(3)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.8(3)
C(72)-O(72)	1.208(4)	O(4)-C(4)-Cr(1)	128.54(18)
C(72)-O(73)	1.345(4)	C(3)-C(4)-Cr(1)	71.78(15)
O(73)-C(74)	1.465(4)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	73.61(15)
C(74)-C(76)	1.510(4)	C(4)-O(4)-C(41)	112.8(2)
C(74)-C(75)	1.512(5)	O(4)-C(41)-C(42)	107.2(3)

C(74)-C(77)	1.521(5)	C(4)-C(4A)-C(5)	122.7(3)
C(8)-C(8A)	1.423(4)	C(4)-C(4A)-C(8A)	119.2(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)	88.08(14)	C(5)-C(4A)-C(8A)	118.1(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	87.80(14)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	69.44(15)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	90.29(13)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	128.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	117.60(13)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)	72.31(15)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	88.83(12)	C(6)-C(5)-C(4A)	120.8(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	154.53(13)	C(5)-C(6)-C(7)	121.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	90.18(12)	C(8)-C(7)-C(6)	119.5(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	113.36(12)	C(8)-C(7)-N(7)	120.7(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	156.19(12)	C(6)-C(7)-N(7)	119.8(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)	36.87(11)	C(72)-N(7)-C(7)	122.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	116.40(13)	C(72)-N(7)-C(71)	117.6(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	155.40(13)	C(7)-N(7)-C(71)	119.6(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	92.90(11)	O(72)-C(72)-O(73)	126.4(3)
C(1)-Cr(1)-C(4)	77.97(10)	O(72)-C(72)-N(7)	123.1(3)
C(2)-Cr(1)-C(4)	66.91(10)	O(73)-C(72)-N(7)	110.6(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	89.69(12)	C(72)-O(73)-C(74)	121.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	151.34(12)	O(73)-C(74)-C(76)	111.2(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	118.18(12)	O(73)-C(74)-C(75)	109.8(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)	67.07(11)	C(76)-C(74)-C(75)	110.9(3)
C(2)-Cr(1)-C(3)	38.05(10)	O(73)-C(74)-C(77)	102.2(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.67(10)	C(76)-C(74)-C(77)	110.6(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	153.34(13)	C(75)-C(74)-C(77)	111.8(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	118.58(13)	C(7)-C(8)-C(8A)	121.2(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	92.22(11)	C(8)-C(8A)-C(4A)	118.9(3)
C(1)-Cr(1)-C(4A)	66.15(10)	C(8)-C(8A)-C(1)	123.6(3)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	79.20(10)	C(4A)-C(8A)-C(1)	117.5(3)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	36.95(10)	C(8)-C(8A)-Cr(1)	129.75(19)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	66.88(10)	C(4A)-C(8A)-Cr(1)	71.14(16)
C(1B)-Cr(1)-C(8A)	154.67(12)	C(1)-C(8A)-Cr(1)	68.47(16)

Torsion angles [°] for 9

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-60(6)	C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	178.8(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-148(6)	Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-55.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	58(6)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	54.6(2)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	29(6)	C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-125.6(2)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	114(6)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-66.8(3)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	26(6)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	119.2(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	119(6)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	22.2(3)
C(8A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	95(6)	C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	178.2(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	170(100)	C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-144.8(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-100(33)	C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-114.2(3)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	82(33)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	112.0(3)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	57(33)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	141.1(3)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-7(33)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	47.4(2)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	19(33)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-126.6(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-9(33)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	136.38(18)
C(8A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	82(33)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-67.63(17)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-14(18)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-30.60(16)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	74(18)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-133.8(2)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	162(100)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-104.72(18)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-99(18)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-178.82(17)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-130(18)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	7.2(4)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-102(18)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-89.84(18)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-167(18)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	66.14(17)
C(8A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	165(100)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	103.18(18)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	68.2(3)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	133.8(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-19.1(3)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	29.06(15)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-107.3(3)	C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	96.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	114.4(3)	C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	-83.7(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-178.2(3)	Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	-173.9(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	145.0(3)	C(4)-O(4)-C(41)-C(42)	171.5(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-141.2(3)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(5)	-2.1(4)

C(8A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-111.9(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	178.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-46.3(2)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	123.3(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-133.50(17)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-179.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	138.3(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	0.2(4)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	67.41(16)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-54.5(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	30.57(15)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-125.4(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	104.35(17)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	54.7(2)
C(8A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	133.7(2)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	2.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-179.94(18)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-176.60(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	92.83(19)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	91.87(18)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	4.6(4)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-102.04(18)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-133.7(2)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-65.76(17)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-66.27(17)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-27.96(15)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-103.11(18)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-131.7(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-29.32(16)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-113.7(3)
C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	-94.7(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	67.4(3)
C(8A)-C(1)-O(1)-C(11)	86.6(3)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-24.1(3)
Cr(1)-C(1)-O(1)-C(11)	176.6(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	142.0(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.5(2)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	178.2(3)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	1.0(4)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-116.0(3)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-55.3(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-144.0(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	1.8(4)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	112.2(3)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(21)	-179.6(2)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	134.1(3)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	124.0(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-44.9(2)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-122.2(2)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-136.39(19)
C(8A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	56.3(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	29.71(17)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	140.18(18)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	65.99(18)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	52.19(19)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	131.7(2)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-134.9(3)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	103.79(18)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-101.00(17)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	179.6(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-130.5(2)	C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	-2.6(4)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-64.43(16)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	-91.7(3)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-28.24(15)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	2.4(4)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-89.27(18)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.4(4)

C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-177.26(17)	C(5)-C(6)-C(7)-N(7)	-178.1(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-4.3(4)	C(8)-C(7)-N(7)-C(72)	120.0(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	130.5(2)	C(6)-C(7)-N(7)-C(72)	-62.3(4)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	29.55(16)	C(8)-C(7)-N(7)-C(71)	-52.7(4)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	66.12(16)	C(6)-C(7)-N(7)-C(71)	124.9(3)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	102.31(17)	C(7)-N(7)-C(72)-O(72)	178.6(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	27.1(3)	C(71)-N(7)-C(72)-O(72)	-8.5(4)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-60.9(3)	C(7)-N(7)-C(72)-O(73)	-2.4(4)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	112.0(4)	C(71)-N(7)-C(72)-O(73)	170.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-113.1(3)	O(72)-C(72)-O(73)-C(74)	-8.9(4)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	145.9(3)	N(7)-C(72)-O(73)-C(74)	172.2(2)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	116.3(3)	C(72)-O(73)-C(74)-C(76)	62.0(4)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-177.5(3)	C(72)-O(73)-C(74)-C(75)	-61.1(4)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-141.3(3)	C(72)-O(73)-C(74)-C(77)	-179.9(3)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	93.9(3)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-1.2(4)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	-86.7(3)	N(7)-C(7)-C(8)-C(8A)	176.4(2)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-177.3(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	0.9(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.3(4)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	178.5(3)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.0(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	89.7(3)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-55.0(2)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	178.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-179.4(2)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	0.9(4)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	1.2(4)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(8)	125.7(2)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	125.2(2)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	1.1(4)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	55.4(2)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-176.8(2)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-124.0(2)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-52.1(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-138.75(19)	C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	53.1(2)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	135.8(3)	C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	-124.8(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-51.4(2)	O(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	-0.7(4)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	100.89(18)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	-179.3(3)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	130.6(2)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	-124.3(3)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	28.16(16)	O(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	176.9(2)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	64.22(17)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-1.7(4)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	90.68(18)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	53.3(2)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	5.2(3)	O(1)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	123.5(2)

C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	178.02(17)	C(2)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	-55.1(2)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-29.67(15)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	116.5(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-130.6(2)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	29.4(3)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-102.41(18)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-61.3(3)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-66.35(16)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	116.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-24.3(3)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	144.5(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-109.7(3)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-141.7(3)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	63.0(3)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-177.7(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-144.7(3)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-112.3(3)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-115.0(3)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-131.1(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	114.5(3)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	141.73(18)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	142.6(3)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	51.0(2)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	178.7(3)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-131.2(3)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32B)	50.3(6)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-103.14(18)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32B)	-129.9(5)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-29.35(16)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32B)	-40.1(6)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-65.35(17)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-99.5(4)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	0.1(4)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	80.3(4)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-87.04(19)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	170.1(3)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-177.76(17)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	179.1(2)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	28.10(16)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	-1.1(4)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	101.89(19)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	124.6(2)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	65.89(17)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-1.0(4)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	131.2(3)

Hydrogen bonds for 9 [Å and °]

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	\angle_{DHA}
C(32)-H(32A)...O(72)#1	0.98	2.47	3.417(6)	161.5
C(32B)-H(32D)...O(72)#1	0.98	2.40	3.355(10)	165.9
C(71)-H(71B)...O(1C)#2	0.98	2.60	3.558(4)	164.8
C(11)-H(11C)...O(1A)#3	0.98	2.60	3.167(4)	116.9
C(76)-H(76C)...O(1B)#4	0.98	2.61	3.510(4)	152.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

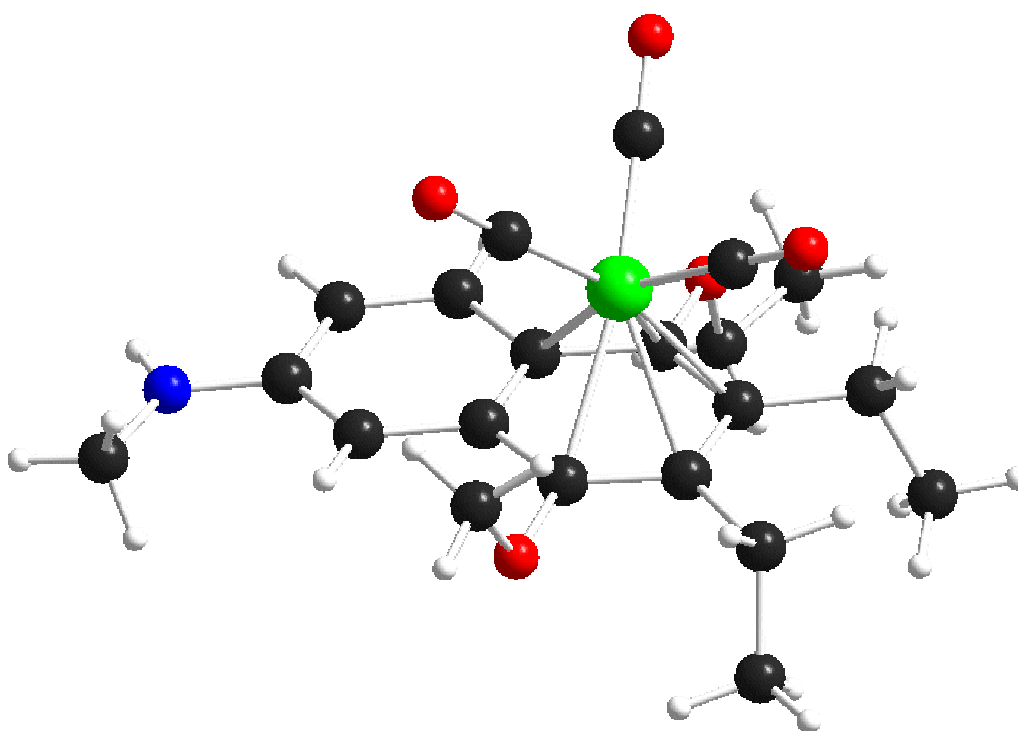
#1 $x-1, y, z-1$

#2 $x, y, z+1$

#3 $-x+1, -y+1, -z+1$

#4 $-x+1, -y+1, -z$

1.3. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (10)



Crystal data and structure refinement for 10

Empirical formula	C ₂₁ H ₂₅ CrNO ₅
Formula weight	423.42
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P21/c (No.14)
Unit cell dimensions	$a = 8.1294(2) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.6882(4) \text{ Å}$ $\beta = 91.476(2)^\circ$

	$c = 16.1061(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2053.42(10) \text{ \AA}^3$
Z, Calculated density	4, 1.370 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.588 mm^{-1}
F(000)	888
Crystal size	$0.50 \times 0.45 \times 0.40 \text{ mm}$
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	3.07° to 25.03°
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9$, $-18 \leq k \leq 17$, $-19 \leq l \leq 15$
Reflections collected / unique	11162 / 3615 [$R_{\text{int}} = 0.0326$]
Completeness to $\theta = 25.03$	99.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3615 / 1 / 257
Goodness-of-fit on F^2	1.064
Final R indices [$I > 2\sigma_I$]	$R1 = 0.0302$; $wR2 = 0.0739$
R indices (all data)	$R1 = 0.0437$; $wR2 = 0.0774$
Largest diff. peak and hole	0.283 and $-0.261 \text{ e \AA}^{-3}$

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 10. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Cr(1)	2291(1)	2334(1)	5122(1)	20(1)
C(1A)	3394(3)	2717(1)	4213(1)	28(1)
O(1A)	4038(2)	2983(1)	3634(1)	46(1)
C(1B)	1634(3)	1392(1)	4538(1)	31(1)
O(1B)	1213(2)	790(1)	4177(1)	55(1)
C(1C)	476(3)	2885(1)	4697(1)	25(1)
O(1C)	-670(2)	3228(1)	4402(1)	36(1)
C(1)	4546(2)	2036(1)	5933(1)	21(1)
O(1)	6114(2)	1736(1)	5781(1)	26(1)

C(11)	6598(3)	1707(1)	4936(1)	34(1)
C(2)	3313(2)	1439(1)	6099(1)	21(1)
C(21)	3740(2)	501(1)	6048(1)	28(1)
C(22)	4779(3)	206(1)	6803(1)	39(1)
C(3)	1705(2)	1726(1)	6335(1)	20(1)
C(31)	295(2)	1120(1)	6486(1)	27(1)
C(32)	358(3)	683(2)	7333(1)	41(1)
C(4)	1448(2)	2610(1)	6400(1)	20(1)
O(4)	-69(2)	2915(1)	6621(1)	23(1)
C(41)	-175(3)	3033(2)	7509(1)	34(1)
C(42)	-1919(3)	3133(2)	7726(1)	61(1)
C(4A)	2716(2)	3221(1)	6245(1)	19(1)
C(5)	2449(2)	4121(1)	6321(1)	23(1)
C(6)	3684(2)	4680(1)	6209(1)	25(1)
C(7)	5298(2)	4402(1)	6002(1)	23(1)
N(7)	6491(2)	5005(1)	5925(1)	29(1)
H(7)	6110(20)	5492(10)	6011(12)	35
C(71)	8153(2)	4808(1)	5706(1)	31(1)
C(8)	5590(2)	3541(1)	5896(1)	21(1)
C(8A)	4314(2)	2938(1)	6024(1)	20(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 10.

Cr(1)-C(1B)	1.823(2)	C(4)-Cr(1)-C(4A)	36.86(7)
Cr(1)-C(1C)	1.828(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)	66.53(6)
Cr(1)-C(1A)	1.838(2)	C(2)-Cr(1)-C(4A)	77.42(6)
Cr(1)-C(4)	2.2286(18)	C(1)-Cr(1)-C(4A)	64.52(6)
Cr(1)-C(3)	2.2365(17)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)	90.69(8)
Cr(1)-C(2)	2.2525(18)	C(4)-Cr(1)-C(8A)	65.17(6)
Cr(1)-C(1)	2.2723(18)	C(3)-Cr(1)-C(8A)	78.12(6)
Cr(1)-C(4A)	2.3023(17)	C(2)-Cr(1)-C(8A)	65.30(6)
Cr(1)-C(8A)	2.3645(17)	C(1)-Cr(1)-C(8A)	36.00(7)

Cr(1)-Z(Ar)	1.776(1)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)	35.58(6)
C(1A)-O(1A)	1.159(2)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.10(18)
C(1B)-O(1B)	1.158(2)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	179.14(18)
C(1C)-O(1C)	1.166(2)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	177.95(17)
C(1)-O(1)	1.387(2)	O(1)-C(1)-C(2)	118.11(16)
C(1)-C(2)	1.403(3)	O(1)-C(1)-C(8A)	118.48(16)
C(1)-C(8A)	1.435(3)	C(2)-C(1)-C(8A)	122.85(17)
O(1)-C(11)	1.428(2)	O(1)-C(1)-Cr(1)	134.48(12)
C(2)-C(3)	1.443(3)	C(2)-C(1)-Cr(1)	71.17(10)
C(2)-C(21)	1.514(3)	C(8A)-C(1)-Cr(1)	75.50(10)
C(21)-C(22)	1.535(3)	C(1)-O(1)-C(11)	117.08(14)
C(3)-C(4)	1.406(3)	C(1)-C(2)-C(3)	119.86(17)
C(3)-C(31)	1.514(3)	C(1)-C(2)-C(21)	118.20(17)
C(31)-C(32)	1.527(3)	C(3)-C(2)-C(21)	121.92(17)
C(4)-O(4)	1.378(2)	C(1)-C(2)-Cr(1)	72.71(10)
C(4)-C(4A)	1.434(3)	C(3)-C(2)-Cr(1)	70.65(10)
O(4)-C(41)	1.448(2)	C(21)-C(2)-Cr(1)	130.42(12)
C(41)-C(42)	1.478(3)	C(2)-C(21)-C(22)	111.84(16)
C(4A)-C(8A)	1.427(3)	C(4)-C(3)-C(2)	117.74(17)
C(4A)-C(5)	1.434(3)	C(4)-C(3)-C(31)	119.54(17)
C(5)-C(6)	1.349(3)	C(2)-C(3)-C(31)	122.70(17)
C(6)-C(7)	1.431(3)	C(4)-C(3)-Cr(1)	71.34(10)
C(7)-N(7)	1.362(2)	C(2)-C(3)-Cr(1)	71.86(10)
C(7)-C(8)	1.382(3)	C(31)-C(3)-Cr(1)	125.94(11)
N(7)-C(71)	1.439(3)	C(3)-C(31)-C(32)	114.65(15)
N(7)-H(7)	0.840(15)	O(4)-C(4)-C(3)	119.84(16)
C(8)-C(8A)	1.424(3)	O(4)-C(4)-C(4A)	117.66(16)
		C(3)-C(4)-C(4A)	122.50(17)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	88.14(9)	O(4)-C(4)-Cr(1)	127.19(11)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)	89.83(9)	C(3)-C(4)-Cr(1)	71.95(10)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)	87.30(9)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	74.37(10)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	122.72(8)	C(4)-O(4)-C(41)	112.10(13)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	89.41(8)	O(4)-C(41)-C(42)	109.21(17)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	147.17(8)	C(8A)-C(4A)-C(5)	117.93(17)

C(1B)-Cr(1)-C(3)	92.24(8)	C(8A)-C(4A)-C(4)	119.88(16)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	109.95(8)	C(5)-C(4A)-C(4)	122.18(17)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	162.68(8)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)	74.59(10)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.71(7)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	129.95(12)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	87.31(8)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	68.77(10)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	146.77(8)	C(6)-C(5)-C(4A)	120.92(18)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	125.56(8)	C(5)-C(6)-C(7)	121.59(18)
C(4)-Cr(1)-C(2)	65.94(7)	N(7)-C(7)-C(8)	122.84(18)
C(3)-Cr(1)-C(2)	37.49(7)	N(7)-C(7)-C(6)	117.96(17)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	110.55(8)	C(8)-C(7)-C(6)	119.19(17)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	160.76(8)	C(7)-N(7)-C(71)	123.25(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	97.00(8)	C(7)-N(7)-H(7)	110.4(15)
C(4)-Cr(1)-C(1)	76.80(7)	C(71)-N(7)-H(7)	126.4(15)
C(3)-Cr(1)-C(1)	66.21(6)	C(7)-C(8)-C(8A)	120.26(18)
C(2)-Cr(1)-C(1)	36.12(7)	C(8)-C(8A)-C(4A)	120.05(17)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	158.60(8)	C(8)-C(8A)-C(1)	122.86(17)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	96.42(7)	C(4A)-C(8A)-C(1)	117.09(17)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	111.22(8)	C(8)-C(8A)-Cr(1)	132.52(12)
C(1B)-Cr(1)-C(8A)	146.23(8)	C(4A)-C(8A)-Cr(1)	69.83(9)
C(1C)-Cr(1)-C(8A)	125.62(8)	C(1)-C(8A)-Cr(1)	68.50(9)

Torsion angles [°] for 10.

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	105(4)	C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	179.80(14)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	17(4)	C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	1.7(2)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-68(4)	Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	123.10(15)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-158(3)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-0.4(2)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-169(4)	C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-178.44(15)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-144(4)	Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-57.07(15)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-79(4)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	56.71(14)
C(8A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-109(4)	C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-121.37(15)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-112(14)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-75.82(18)

C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	161(14)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	11.59(16)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-24(14)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	95.69(19)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-2(14)	C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-114.2(2)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	35(14)	C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-145.45(17)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	64(14)	C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	178.05(17)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-9(14)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	113.13(19)
C(8A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	70(14)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	141.87(17)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-48(5)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	38.37(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	42(5)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	125.77(12)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-171(5)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-150.12(14)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-140(5)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-31.26(10)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-130(5)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-67.76(11)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	145(5)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-132.69(15)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	153(5)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-103.95(11)
C(8A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	131(5)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	171.06(11)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	58.1(2)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-101.54(11)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-136.4(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-17.44(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-34.39(19)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	132.69(15)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	178.39(19)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	101.43(11)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	141.2(2)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	64.93(10)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	111.3(2)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	28.74(10)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-144.6(2)	C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	91.77(19)
C(8A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-115.9(2)	C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	-88.08(19)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-53.22(13)	Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	-178.98(14)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	112.4(2)	C(4)-O(4)-C(41)-C(42)	-164.90(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-145.67(12)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(8A)	179.30(14)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	67.11(11)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-0.5(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	29.91(11)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-56.50(14)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	104.12(12)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(5)	0.5(2)
C(8A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	132.85(16)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-179.32(15)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	173.93(11)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	124.71(16)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-20.5(3)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-124.20(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	81.48(12)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	55.96(15)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-65.74(11)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	110.4(2)

C(3)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-102.95(11)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-148.22(12)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-132.85(16)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-58.63(13)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-28.74(10)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	131.41(15)
C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	101.93(19)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	102.78(12)
C(8A)-C(1)-O(1)-C(11)	-86.4(2)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	64.92(11)
Cr(1)-C(1)-O(1)-C(11)	11.3(3)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	29.06(10)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	174.28(14)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-135.8(2)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	3.0(3)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-34.47(19)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-54.63(14)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	55.12(19)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-4.0(2)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-114.8(2)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(21)	-175.22(15)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-143.46(19)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	127.13(15)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	178.67(19)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-131.08(15)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	142.8(2)
C(8A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	57.65(15)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	113.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	131.34(12)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-21.0(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-146.20(14)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	80.37(11)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	43.48(14)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	169.96(11)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-100.81(12)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-28.62(10)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-131.45(16)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-66.49(11)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-63.76(11)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-102.35(11)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-28.31(10)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-131.41(15)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-97.21(12)	C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	-1.8(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-14.75(18)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	177.01(16)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	174.93(11)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	-94.8(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	30.64(10)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	0.7(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	131.45(16)	C(5)-C(6)-C(7)-N(7)	-177.93(17)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	67.69(11)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.5(3)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	103.14(11)	C(8)-C(7)-N(7)-C(71)	1.6(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	18.70(18)	C(6)-C(7)-N(7)-C(71)	-178.95(17)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	101.2(2)	N(7)-C(7)-C(8)-C(8A)	176.97(16)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-69.2(2)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-2.4(3)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	146.56(19)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	1.3(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	115.9(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	-179.27(15)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-112.6(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	90.7(2)

C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-176.40(19)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	0.8(2)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-140.9(2)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-178.00(15)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	75.6(2)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(8)	128.27(15)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	-102.6(2)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-178.64(15)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	166.33(14)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	2.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.8(2)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-51.22(13)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	177.34(15)	C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	-127.42(15)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-56.44(14)	C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	53.74(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	177.18(15)	O(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	5.5(2)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	-4.6(3)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	176.71(16)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	121.57(16)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	-127.61(16)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	55.61(14)	O(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-175.06(15)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-126.22(16)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-3.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-148.49(12)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	51.86(13)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-59.66(12)	O(1)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	133.09(15)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	114.9(3)	C(2)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	-55.68(15)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	128.87(15)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	105.2(2)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	100.00(11)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-72.7(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	28.73(10)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	14.48(19)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	64.17(11)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-142.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	82.63(12)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-178.85(19)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	171.46(11)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	143.9(2)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-14.0(3)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	115.5(2)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-128.87(15)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-112.8(2)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-28.88(10)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-142.03(15)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-100.14(11)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	40.08(14)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-64.70(10)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	127.25(12)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-35.05(17)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-29.72(10)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	53.78(18)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-66.08(11)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-131.7(3)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-103.35(12)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	113.4(2)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-131.76(16)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-117.7(2)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-10.27(19)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-146.56(18)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	171.84(11)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	142.18(18)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-100.99(12)

C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	177.62(17)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	102.04(12)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-102.5(2)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	65.68(11)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	79.5(2)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	28.41(10)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	169.95(14)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	131.76(16)

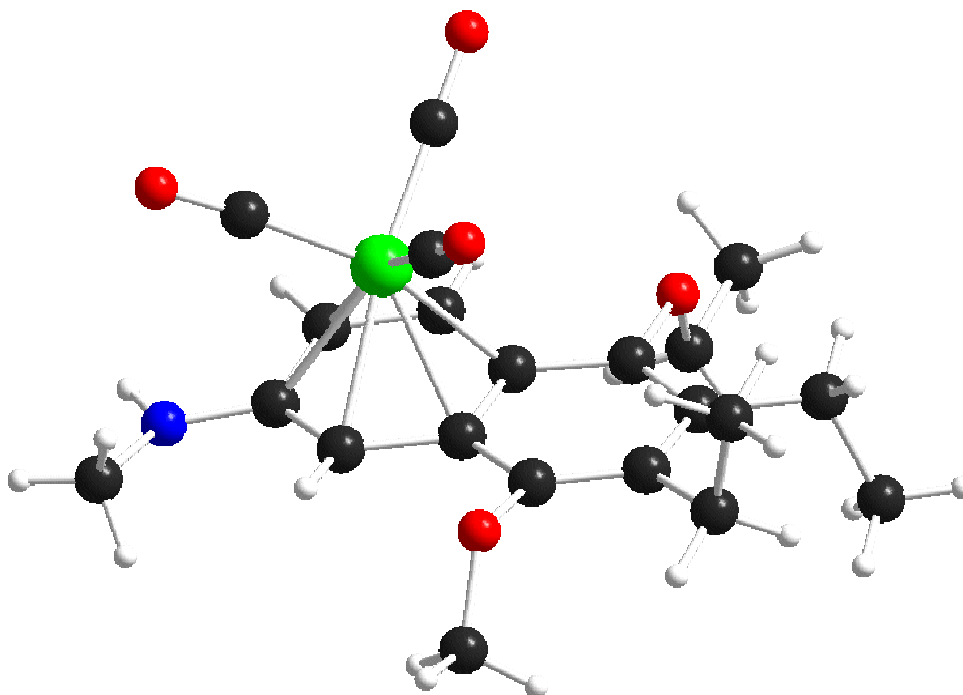
Hydrogen bonds for 10 [\AA and $^\circ$]

D-H...A	$d_{\text{D-H}}$	$d_{\text{H...A}}$	$d_{\text{D...A}}$	\angle_{DHA}
N(7)-H(7)...O(1A)#1	0.840(15)	2.462(16)	3.266(2)	160.6(19)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+1, -y+1, -z+1$

1.4. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (11)



Crystal data and structure refinement for 11

Empirical formula	C ₂₁ H ₂₅ CrNO ₅
Formula weight	423.42
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 9.2839(6) Å α = 90° b = 11.6219(9) Å β = 103.708(5)° c = 19.6956(15) Å γ = 90°
Volume	2064.6(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.362 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.585 mm ⁻¹
F(000)	888
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	3.23° to 25.03°
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	5860 / 3566 [R _{int} = 0.0967]
Completeness to θ = 25.03°	97.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3566 / 1 / 257
Goodness-of-fit on F ²	0.898
Final R indices [I > 2σ _I]	R1 = 0.0702, wR2 = 0.1454
R indices (all data)	R1 = 0.1360, wR2 = 0.1674
Largest diff. peak and hole	0.605 and -0.691 e Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 11. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cr(1)	5354(1)	4086(1)	3277(1)	35(1)
C(1A)	6605(6)	3423(5)	2797(3)	36(1)
O(1A)	7412(4)	2976(3)	2506(2)	48(1)
C(1B)	6905(6)	4461(4)	4009(3)	38(1)
O(1B)	7831(4)	4723(3)	4488(2)	46(1)
C(1C)	5267(6)	2672(5)	3675(2)	38(1)
O(1C)	5249(4)	1764(3)	3919(2)	48(1)
C(1)	3541(5)	5017(4)	3636(2)	34(1)
C(2)	4430(5)	5924(5)	3488(2)	33(1)
N(2)	4946(5)	6766(4)	3957(2)	37(1)
H(2)	5550(50)	7250(40)	3860(20)	45
C(21)	4833(6)	6755(5)	4673(2)	45(1)
C(3)	4891(6)	5890(4)	2848(2)	35(1)
C(4)	4302(6)	5094(4)	2339(2)	35(1)
C(4A)	3213(5)	4283(4)	2424(2)	31(1)
C(5)	2505(6)	3490(4)	1895(2)	36(1)
O(5)	2871(4)	3597(3)	1248(2)	37(1)
C(51)	2088(6)	4491(5)	798(3)	45(1)
C(52)	2611(7)	4493(5)	140(3)	58(2)
C(6)	1563(5)	2661(4)	2007(2)	36(1)
C(61)	845(6)	1849(5)	1420(3)	44(1)
C(62)	-751(6)	2215(5)	1062(3)	49(2)
C(7)	1298(5)	2520(4)	2700(2)	35(1)
C(71)	451(6)	1506(4)	2875(3)	43(1)
C(72)	1478(7)	460(5)	3082(3)	53(2)
C(8)	1932(5)	3284(4)	3216(2)	31(1)
O(8)	1813(4)	3125(3)	3892(2)	36(1)
C(81)	560(6)	3702(5)	4054(3)	43(1)
C(8A)	2865(5)	4205(4)	3093(2)	32(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 11

Cr(1)-C(1C)	1.830(6)	C(1)-Cr(1)-C(2)	35.40(16)
Cr(1)-C(1A)	1.832(6)	C(8A)-Cr(1)-C(2)	64.82(18)
Cr(1)-C(1B)	1.832(6)	C(3)-Cr(1)-C(2)	35.66(16)
Cr(1)-C(4)	2.211(5)	C(4A)-Cr(1)-C(2)	75.62(17)
Cr(1)-C(1)	2.251(5)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.0(4)
Cr(1)-C(8A)	2.257(5)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	176.4(4)
Cr(1)-C(3)	2.264(5)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	177.8(5)
Cr(1)-C(4A)	2.290(5)	C(2)-C(1)-C(8A)	120.4(4)
Cr(1)-C(2)	2.375(5)	C(2)-C(1)-Cr(1)	77.1(3)
Cr(1)-Z(Ar)	1.779(2)	C(8A)-C(1)-Cr(1)	71.4(3)
C(1A)-O(1A)	1.168(6)	N(2)-C(2)-C(1)	122.0(4)
C(1B)-O(1B)	1.157(6)	N(2)-C(2)-C(3)	119.4(5)
C(1C)-O(1C)	1.163(6)	C(1)-C(2)-C(3)	118.4(5)
C(1)-C(2)	1.411(7)	N(2)-C(2)-Cr(1)	133.3(3)
C(1)-C(8A)	1.452(6)	C(1)-C(2)-Cr(1)	67.5(3)
C(2)-N(2)	1.353(6)	C(3)-C(2)-Cr(1)	67.9(3)
C(2)-C(3)	1.424(6)	C(2)-N(2)-C(21)	124.5(4)
N(2)-C(21)	1.439(6)	C(2)-N(2)-H(2)	118(3)
N(2)-H(2)	0.846(19)	C(21)-N(2)-H(2)	116(3)
C(3)-C(4)	1.379(7)	C(4)-C(3)-C(2)	120.7(5)
C(4)-C(4A)	1.421(7)	C(4)-C(3)-Cr(1)	70.0(3)
C(4A)-C(5)	1.428(7)	C(2)-C(3)-Cr(1)	76.4(3)
C(4A)-C(8A)	1.433(6)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.0(4)
C(5)-C(6)	1.353(7)	C(3)-C(4)-Cr(1)	74.2(3)
C(5)-O(5)	1.401(5)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	74.7(3)
O(5)-C(51)	1.445(6)	C(4)-C(4A)-C(5)	124.1(4)
C(51)-C(52)	1.488(7)	C(4)-C(4A)-C(8A)	118.2(4)
C(6)-C(7)	1.453(7)	C(5)-C(4A)-C(8A)	117.6(4)
C(6)-C(61)	1.519(7)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	68.6(3)
C(61)-C(62)	1.542(7)	C(1)-Cr(1)-C(4A)	66.34(16)
C(7)-C(8)	1.373(7)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)	36.73(16)

C(7)-C(71)	1.501(7)	C(3)-Cr(1)-C(4A)	65.05(18)
C(71)-C(72)	1.540(7)	C(1C)-Cr(1)-C(2)	132.70(19)
C(8)-O(8)	1.375(5)	C(1A)-Cr(1)-C(2)	140.17(19)
C(8)-C(8A)	1.432(7)	C(1B)-Cr(1)-C(2)	84.12(19)
O(8)-C(81)	1.443(6)	C(4)-Cr(1)-C(2)	64.08(17)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)	86.6(2)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	129.8(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)	89.0(2)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)	70.4(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	91.7(2)	C(6)-C(5)-O(5)	121.1(4)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	141.1(2)	C(6)-C(5)-C(4A)	123.0(4)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	90.0(2)	O(5)-C(5)-C(4A)	115.9(4)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	129.8(2)	C(5)-O(5)-C(51)	115.3(4)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	100.6(2)	O(5)-C(51)-C(52)	108.4(4)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	167.61(19)	C(5)-C(6)-C(7)	119.5(5)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	98.37(19)	C(5)-C(6)-C(61)	120.2(4)
C(4)-Cr(1)-C(1)	78.02(17)	C(7)-C(6)-C(61)	120.2(5)
C(1C)-Cr(1)-C(8A)	88.6(2)	C(6)-C(61)-C(62)	112.1(4)
C(1A)-Cr(1)-C(8A)	133.9(2)	C(8)-C(7)-C(6)	118.9(5)
C(1B)-Cr(1)-C(8A)	134.08(19)	C(8)-C(7)-C(71)	119.6(4)
C(4)-Cr(1)-C(8A)	66.46(17)	C(6)-C(7)-C(71)	121.3(4)
C(1)-Cr(1)-C(8A)	37.59(17)	C(7)-C(71)-C(72)	110.8(4)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	165.4(2)	C(7)-C(8)-O(8)	120.7(4)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	106.5(2)	C(7)-C(8)-C(8A)	121.9(4)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	96.7(2)	O(8)-C(8)-C(8A)	117.0(4)
C(4)-Cr(1)-C(3)	35.86(17)	C(8)-O(8)-C(81)	114.0(4)
C(1)-Cr(1)-C(3)	65.30(17)	C(8)-C(8A)-C(4A)	118.7(4)
C(8A)-Cr(1)-C(3)	77.69(18)	C(8)-C(8A)-C(1)	122.3(4)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	106.6(2)	C(4A)-C(8A)-C(1)	118.9(4)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	102.07(18)	C(8)-C(8A)-Cr(1)	124.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	159.6(2)	C(4A)-C(8A)-Cr(1)	72.9(3)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	36.74(17)	C(1)-C(8A)-Cr(1)	71.0(3)

Torsion angles [°] for 11

C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-24(13)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-66.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	65(13)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-28.6(3)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-165(13)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-130.5(4)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-150(12)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-100.9(3)
C(8A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-109(13)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	176.0(5)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	163(13)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	-124.4(5)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-130(13)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-7.9(7)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	148(13)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(8A)	51.7(4)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-93(7)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-59.6(4)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-180(100)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-163.4(3)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	89(7)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-73.4(3)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	7(7)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	58.1(6)
C(8A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-6(7)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	102.0(3)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	73(7)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	132.7(4)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	47(8)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	29.4(3)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	40(7)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	65.7(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	14(13)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-46.3(5)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-78(13)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	43.8(5)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	99(13)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	175.2(5)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-176(100)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	117.2(5)
C(8A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	148(13)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-140.8(5)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	168(12)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-110.1(5)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	115(13)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	146.6(5)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-159(13)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-177.1(5)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	157.9(3)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	63.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-76.9(10)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	153.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	67.3(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-74.6(6)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-61.8(3)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-132.7(4)
C(8A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-128.6(4)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-30.7(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-26.3(3)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-103.3(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-98.5(3)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-67.0(3)

C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-73.5(3)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	174.3(5)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	51.7(10)	C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	-1.8(7)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-164.1(3)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	84.9(6)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	66.8(3)	C(4)-C(4A)-C(5)-O(5)	-4.1(7)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	102.3(3)	C(8A)-C(4A)-C(5)-O(5)	179.8(4)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	30.1(3)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-O(5)	-93.5(5)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	128.6(4)	C(6)-C(5)-O(5)-C(51)	100.5(5)
C(8A)-C(1)-C(2)-N(2)	172.8(5)	C(4A)-C(5)-O(5)-C(51)	-81.1(5)
Cr(1)-C(1)-C(2)-N(2)	-128.1(5)	C(5)-O(5)-C(51)-C(52)	179.6(4)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	-12.5(7)	O(5)-C(5)-C(6)-C(7)	175.3(4)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	46.7(4)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-3.0(7)
C(8A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-59.2(4)	O(5)-C(5)-C(6)-C(61)	-1.9(7)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-N(2)	83.2(5)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(61)	179.8(5)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-N(2)	-85.7(5)	C(5)-C(6)-C(61)-C(62)	-99.2(6)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-N(2)	0.0(5)	C(7)-C(6)-C(61)-C(62)	83.7(6)
C(4)-Cr(1)-C(2)-N(2)	-140.0(5)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	4.4(7)
C(1)-Cr(1)-C(2)-N(2)	113.4(5)	C(61)-C(6)-C(7)-C(8)	-178.4(5)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-N(2)	145.2(5)	C(5)-C(6)-C(7)-C(71)	-170.6(5)
C(3)-Cr(1)-C(2)-N(2)	-110.3(6)	C(61)-C(6)-C(7)-C(71)	6.5(7)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-N(2)	-177.4(5)	C(8)-C(7)-C(71)-C(72)	-90.7(6)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-30.2(4)	C(6)-C(7)-C(71)-C(72)	84.3(6)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	161.0(3)	C(6)-C(7)-C(8)-O(8)	-174.5(4)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-113.4(3)	C(71)-C(7)-C(8)-O(8)	0.7(7)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	106.6(3)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-1.0(7)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	31.8(3)	C(71)-C(7)-C(8)-C(8A)	174.1(4)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	136.3(4)	C(7)-C(8)-O(8)-C(81)	-92.2(5)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	69.3(3)	C(8A)-C(8)-O(8)-C(81)	94.0(5)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-166.5(3)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-3.8(7)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	24.6(4)	O(8)-C(8)-C(8A)-C(4A)	169.9(4)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	110.2(3)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	-180.0(5)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.7(3)	O(8)-C(8)-C(8A)-C(1)	-6.2(7)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-136.3(4)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	-92.0(5)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-104.5(3)	O(8)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	81.7(5)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-67.1(3)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-171.2(4)

C(1)-C(2)-N(2)-C(21)	8.9(8)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	5.2(7)
C(3)-C(2)-N(2)-C(21)	-165.8(5)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-120.3(4)
Cr(1)-C(2)-N(2)-C(21)	-79.3(6)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	5.1(7)
N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-175.2(5)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-178.6(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	9.9(7)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(1)	56.0(4)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	56.4(4)	C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	-50.9(4)
N(2)-C(2)-C(3)-Cr(1)	128.4(4)	C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	125.5(4)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-46.5(4)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	-178.8(4)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-87.6(8)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	119.2(4)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	65.8(3)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	5.1(7)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	159.6(3)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-56.9(4)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-104.3(3)	C(2)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	62.0(4)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-66.7(3)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-7.1(4)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-30.1(3)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	76.9(5)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-130.4(4)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-94.5(5)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	42.8(9)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	142.1(4)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-163.8(3)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-116.7(5)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-70.0(3)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	178.0(4)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	130.4(4)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	113.5(5)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	26.1(3)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-146.7(4)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	63.7(3)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-120.6(3)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	100.3(3)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-36.6(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	0.4(7)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	152.1(3)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	59.9(4)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	28.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-59.5(4)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	129.9(4)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	156.3(3)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	64.6(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-119.0(3)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	99.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-26.8(4)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	109.5(3)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	64.2(3)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-166.5(3)
C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	101.9(3)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	22.2(4)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	130.5(4)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-101.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	29.6(3)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-65.3(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	25.8(4)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-129.9(4)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	110.5(3)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-30.0(3)

C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A) -157.3(3)

Hydrogen bonds for 11 [Å and °]

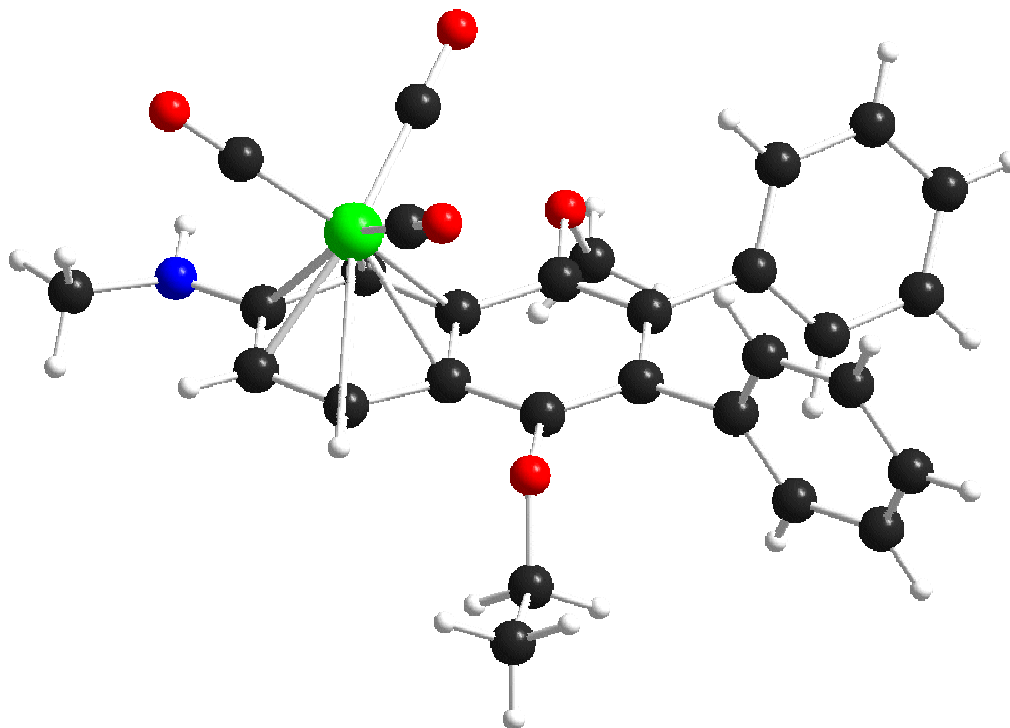
D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	\angle_{DHA}
N(2)-H(2)...O(5)#1	0.846(19)	2.19(2)	3.031(5)	171(5)
C(4)-H(4)...O(1C)#1	0.95	2.57	3.250(6)	128.7
C(21)-H(21B)...O(1C)#2	0.98	2.65	3.280(6)	122.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y+1/2,-z+1/2

#2 -x+1,-y+1,-z+1

1.5. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-5-ethoxy-8-methoxy-6,7-diphenylnaphthalen]chrom(0) (14)



Crystal data and structure refinement for 14

Empirical formula	C ₃₀ H ₂₇ Cl ₂ CrNO ₅
Formula weight	604.43
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 9.4172(4) Å α = 82.858(2)° b = 11.7102(5) Å β = 81.103(2)° c = 13.5194(8) Å γ = 69.582(2)°
Volume	1376.41(12) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.458 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.651 mm ⁻¹
F(000)	624
Crystal size	0.40 x 0.25 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.93° to 25.03°
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 13
Reflections collected / unique	10004 / 4824 [R _{int} = 0.0761]
Completeness to θ = 25.03°	99.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4824 / 1 / 356
Goodness-of-fit on F ₂	1.011
Final R indices [I > 2σ _I]	R1 = 0.0548, wR2 = 0.1310
R indices (all data)	R1 = 0.0759, wR2 = 0.1400
Largest diff. peak and hole	1.034 and -0.737 e. Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 14. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cr(1)	4773(1)	2737(1)	5921(1)	18(1)
C(1A)	4681(3)	3431(3)	7090(3)	22(1)
O(1A)	4613(3)	3866(2)	7825(2)	32(1)
C(1B)	6726(4)	2739(3)	5623(2)	20(1)
O(1B)	7980(3)	2738(2)	5455(2)	30(1)
C(1C)	5502(3)	1177(3)	6537(3)	23(1)
O(1C)	5939(3)	181(2)	6871(2)	34(1)
C(1)	3809(3)	1922(3)	4882(3)	21(1)
C(2)	4406(3)	2737(3)	4253(2)	20(1)
N(2)	5383(3)	2355(2)	3404(2)	25(1)
H(2)	5780(30)	1559(17)	3380(30)	29
C(21)	6285(4)	3059(3)	2862(3)	34(1)
C(3)	4008(3)	3949(3)	4557(2)	21(1)
C(4)	2929(3)	4356(3)	5383(3)	20(1)
C(4A)	2190(3)	3569(3)	5954(2)	19(1)
C(5)	1098(3)	3953(3)	6822(3)	20(1)
O(5)	750(2)	5136(2)	7067(2)	21(1)
C(51)	-542(4)	6005(3)	6628(3)	34(1)
C(52)	-756(4)	7242(3)	6922(3)	39(1)
C(6)	496(3)	3150(3)	7414(3)	21(1)
C(61)	-560(3)	3576(3)	8350(3)	20(1)
C(62)	28(4)	3568(3)	9226(3)	29(1)
C(63)	-927(4)	3970(3)	10091(3)	34(1)
C(64)	-2487(4)	4387(3)	10093(3)	34(1)
C(65)	-3075(4)	4410(4)	9223(3)	42(1)
C(66)	-2124(4)	4004(3)	8351(3)	35(1)
C(7)	975(3)	1897(3)	7172(3)	20(1)
C(71)	400(3)	981(3)	7827(3)	20(1)
C(72)	1395(4)	41(3)	8378(3)	24(1)

C(73)	900(4)	-842(3)	8951(3)	27(1)
C(74)	-591(4)	-805(3)	8979(3)	28(1)
C(75)	-1578(4)	120(3)	8431(3)	30(1)
C(76)	-1093(4)	1015(3)	7862(3)	26(1)
C(8)	2013(3)	1524(3)	6350(3)	21(1)
O(8)	2535(2)	316(2)	6107(2)	22(1)
C(81)	1495(4)	33(3)	5575(3)	31(1)
C(8A)	2645(3)	2336(3)	5715(2)	18(1)
C(1S)	5011(6)	1995(5)	9885(4)	63(1)
Cl(1)	4019(1)	1373(1)	9242(1)	39(1)
Cl(2)	4397(1)	2078(1)	11162(1)	59(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 14

Cr(1)-C(1B)	1.821(3)	C(1)-Cr(1)-C(4A)	66.21(11)
Cr(1)-C(1A)	1.842(4)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)	36.31(11)
Cr(1)-C(1C)	1.851(3)	C(1B)-Cr(1)-C(2)	94.70(13)
Cr(1)-C(4)	2.211(3)	C(1A)-Cr(1)-C(2)	155.58(12)
Cr(1)-C(3)	2.232(3)	C(1C)-Cr(1)-C(2)	112.71(13)
Cr(1)-C(1)	2.245(3)	C(4)-Cr(1)-C(2)	65.69(11)
Cr(1)-C(8A)	2.275(3)	C(3)-Cr(1)-C(2)	36.47(11)
Cr(1)-C(4A)	2.278(3)	C(1)-Cr(1)-C(2)	35.69(11)
Cr(1)-C(2)	2.333(3)	C(8A)-Cr(1)-C(2)	65.26(11)
Cr(1)-Z(Ar)	1.762(1)	C(4A)-Cr(1)-C(2)	77.02(11)
C(1A)-O(1A)	1.155(4)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	179.5(3)
C(1B)-O(1B)	1.168(4)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.5(3)
C(1C)-O(1C)	1.151(4)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	175.9(3)
C(1)-C(2)	1.405(4)	C(2)-C(1)-C(8A)	121.3(3)
C(1)-C(8A)	1.445(4)	C(2)-C(1)-Cr(1)	75.57(19)
C(2)-N(2)	1.370(4)	C(8A)-C(1)-Cr(1)	72.48(19)
C(2)-C(3)	1.432(4)	N(2)-C(2)-C(1)	120.4(3)
N(2)-C(21)	1.443(4)	N(2)-C(2)-C(3)	122.0(3)

N(2)-H(2)	0.878(18)	C(1)-C(2)-C(3)	117.6(3)
C(3)-C(4)	1.396(4)	N(2)-C(2)-Cr(1)	133.2(2)
C(4)-C(4A)	1.426(4)	C(1)-C(2)-Cr(1)	68.74(19)
C(4A)-C(8A)	1.418(4)	C(3)-C(2)-Cr(1)	67.92(18)
C(4A)-C(5)	1.440(5)	C(2)-N(2)-C(21)	122.2(3)
C(5)-C(6)	1.375(4)	C(2)-N(2)-H(2)	115(2)
C(5)-O(5)	1.378(4)	C(21)-N(2)-H(2)	116(2)
O(5)-C(51)	1.441(4)	C(4)-C(3)-C(2)	121.4(3)
C(51)-C(52)	1.488(5)	C(4)-C(3)-Cr(1)	70.86(18)
C(6)-C(7)	1.441(4)	C(2)-C(3)-Cr(1)	75.61(18)
C(6)-C(61)	1.503(4)	C(3)-C(4)-C(4A)	120.7(3)
C(61)-C(66)	1.380(4)	C(3)-C(4)-Cr(1)	72.50(17)
C(61)-C(62)	1.381(5)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	74.07(16)
C(62)-C(63)	1.384(5)	C(8A)-C(4A)-C(4)	119.0(3)
C(63)-C(64)	1.376(5)	C(8A)-C(4A)-C(5)	118.8(3)
C(64)-C(65)	1.369(6)	C(4)-C(4A)-C(5)	122.0(3)
C(65)-C(66)	1.391(5)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)	71.71(16)
C(7)-C(8)	1.367(5)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	68.92(16)
C(7)-C(71)	1.499(4)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	126.7(2)
C(71)-C(76)	1.386(4)	C(6)-C(5)-O(5)	121.5(3)
C(71)-C(72)	1.392(4)	C(6)-C(5)-C(4A)	121.2(3)
C(72)-C(73)	1.383(4)	O(5)-C(5)-C(4A)	117.2(3)
C(73)-C(74)	1.385(5)	C(5)-O(5)-C(51)	114.2(2)
C(74)-C(75)	1.377(5)	O(5)-C(51)-C(52)	108.6(3)
C(75)-C(76)	1.387(4)	C(5)-C(6)-C(7)	119.7(3)
C(8)-O(8)	1.389(3)	C(5)-C(6)-C(61)	119.0(3)
C(8)-C(8A)	1.424(4)	C(7)-C(6)-C(61)	121.1(3)
O(8)-C(81)	1.446(4)	C(66)-C(61)-C(62)	118.6(3)
C(1S)-Cl(2)	1.736(5)	C(66)-C(61)-C(6)	121.3(3)
C(1S)-Cl(1)	1.744(5)	C(62)-C(61)-C(6)	120.1(3)
		C(61)-C(62)-C(63)	120.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)	87.56(14)	C(64)-C(63)-C(62)	120.4(4)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	89.35(13)	C(65)-C(64)-C(63)	119.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	91.61(14)	C(64)-C(65)-C(66)	121.0(4)

C(1B)-Cr(1)-C(4)	117.78(12)	C(61)-C(66)-C(65)	120.1(4)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	91.75(13)	C(8)-C(7)-C(6)	119.5(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	152.78(13)	C(8)-C(7)-C(71)	119.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	93.13(13)	C(6)-C(7)-C(71)	121.2(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	119.18(12)	C(76)-C(71)-C(72)	118.9(3)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	149.18(14)	C(76)-C(71)-C(7)	121.3(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.63(11)	C(72)-C(71)-C(7)	119.7(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	119.52(13)	C(73)-C(72)-C(71)	120.5(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	152.80(13)	C(72)-C(73)-C(74)	120.4(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	86.48(13)	C(75)-C(74)-C(73)	119.4(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)	78.37(12)	C(74)-C(75)-C(76)	120.6(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)	65.66(11)	C(71)-C(76)-C(75)	120.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(8A)	156.78(13)	C(7)-C(8)-O(8)	121.2(3)
C(1A)-Cr(1)-C(8A)	115.57(13)	C(7)-C(8)-C(8A)	122.2(3)
C(1C)-Cr(1)-C(8A)	88.07(12)	O(8)-C(8)-C(8A)	116.6(3)
C(4)-Cr(1)-C(8A)	66.21(11)	C(8)-O(8)-C(81)	113.0(2)
C(3)-Cr(1)-C(8A)	77.75(11)	C(4A)-C(8A)-C(8)	118.6(3)
C(1)-Cr(1)-C(8A)	37.29(11)	C(4A)-C(8A)-C(1)	119.2(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	154.68(12)	C(8)-C(8A)-C(1)	122.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	90.63(13)	C(4A)-C(8A)-Cr(1)	71.98(17)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	115.95(12)	C(8)-C(8A)-Cr(1)	126.0(2)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	37.01(11)	C(1)-C(8A)-Cr(1)	70.24(17)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	65.91(12)	Cl(2)-C(1S)-Cl(1)	114.5(3)

Torsion angles [°] for 14

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-177(100)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-135.6(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-88(35)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-43.5(2)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	65(35)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	132.4(3)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	90(35)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	102.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-3(36)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	29.72(18)
C(8A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	1(35)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	65.70(19)

C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	28(35)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	6.5(4)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	87(35)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	92.1(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	27(10)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-175.8(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-65(10)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-29.88(19)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	118(10)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-102.6(2)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	146(10)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-132.4(3)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-150(10)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-66.66(19)
C(8A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-148(10)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-108.5(4)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	113(10)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-22.8(3)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-177(100)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	69.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-105(4)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-114.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	168(4)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-144.8(3)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	71(4)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	142.5(3)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-10(4)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	112.7(3)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	15(4)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	178.4(3)
C(8A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	52(4)	C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	-0.1(5)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	76(4)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	-174.3(3)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-10(4)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	-87.9(4)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-51.2(2)	C(8A)-C(4A)-C(5)-O(5)	176.2(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	134.9(3)	C(4)-C(4A)-C(5)-O(5)	2.0(4)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-138.46(19)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-O(5)	88.4(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	64.28(18)	C(6)-C(5)-O(5)-C(51)	-91.8(4)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	28.00(17)	C(4A)-C(5)-O(5)-C(51)	91.9(3)
C(8A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	130.1(3)	C(5)-O(5)-C(51)-C(52)	-178.1(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	101.13(19)	O(5)-C(5)-C(6)-C(7)	-175.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	178.69(17)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	0.7(5)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	4.8(3)	O(5)-C(5)-C(6)-C(61)	-0.2(4)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	91.43(19)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(61)	175.9(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-65.83(17)	C(5)-C(6)-C(61)-C(66)	95.6(4)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-102.11(18)	C(7)-C(6)-C(61)-C(66)	-89.2(4)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-28.98(16)	C(5)-C(6)-C(61)-C(62)	-83.1(4)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-130.1(3)	C(7)-C(6)-C(61)-C(62)	92.0(4)
C(8A)-C(1)-C(2)-N(2)	-172.8(3)	C(66)-C(61)-C(62)-C(63)	0.5(5)
Cr(1)-C(1)-C(2)-N(2)	128.6(3)	C(6)-C(61)-C(62)-C(63)	179.3(3)

C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	9.8(4)	C(61)-C(62)-C(63)-C(64)	0.0(5)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-48.8(3)	C(62)-C(63)-C(64)-C(65)	-0.7(5)
C(8A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	58.6(3)	C(63)-C(64)-C(65)-C(66)	1.0(6)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-N(2)	24.8(3)	C(62)-C(61)-C(66)-C(65)	-0.3(5)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-N(2)	119.3(4)	C(6)-C(61)-C(66)-C(65)	-179.0(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-N(2)	-66.4(3)	C(64)-C(65)-C(66)-C(61)	-0.5(6)
C(4)-Cr(1)-C(2)-N(2)	143.3(3)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.7(5)
C(3)-Cr(1)-C(2)-N(2)	113.7(4)	C(61)-C(6)-C(7)-C(8)	-175.8(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)-N(2)	-112.3(4)	C(5)-C(6)-C(7)-C(71)	177.1(3)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-N(2)	-142.9(3)	C(61)-C(6)-C(7)-C(71)	2.0(5)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-N(2)	-179.4(3)	C(8)-C(7)-C(71)-C(76)	-110.5(4)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	137.11(18)	C(6)-C(7)-C(71)-C(76)	71.7(4)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-128.4(3)	C(8)-C(7)-C(71)-C(72)	66.5(4)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	45.9(2)	C(6)-C(7)-C(71)-C(72)	-111.3(4)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-104.46(19)	C(76)-C(71)-C(72)-C(73)	-0.1(5)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-134.0(3)	C(7)-C(71)-C(72)-C(73)	-177.1(3)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-30.68(17)	C(71)-C(72)-C(73)-C(74)	0.3(5)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-67.13(17)	C(72)-C(73)-C(74)-C(75)	0.0(5)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-88.90(19)	C(73)-C(74)-C(75)-C(76)	-0.7(6)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	5.6(4)	C(72)-C(71)-C(76)-C(75)	-0.5(5)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	179.84(18)	C(7)-C(71)-C(76)-C(75)	176.5(3)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	29.52(17)	C(74)-C(75)-C(76)-C(71)	0.9(5)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	134.0(3)	C(6)-C(7)-C(8)-O(8)	178.3(3)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	103.31(19)	C(71)-C(7)-C(8)-O(8)	0.4(5)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	66.86(18)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	0.0(5)
C(1)-C(2)-N(2)-C(21)	-165.8(3)	C(71)-C(7)-C(8)-C(8A)	-177.9(3)
C(3)-C(2)-N(2)-C(21)	11.5(5)	C(7)-C(8)-O(8)-C(81)	81.4(4)
Cr(1)-C(2)-N(2)-C(21)	-77.3(4)	C(8A)-C(8)-O(8)-C(81)	-100.2(3)
N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	175.4(3)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	173.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-7.2(5)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-0.6(4)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-56.4(3)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(8)	121.8(3)
N(2)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-128.2(3)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-1.9(4)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	49.2(3)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-176.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-135.1(2)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-53.9(3)

C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-46.2(2)	C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	52.0(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	130.9(3)	C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	-122.4(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	103.7(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	0.6(5)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	66.44(19)	O(8)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-177.7(3)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	30.17(18)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	176.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	131.2(3)	O(8)-C(8)-C(8A)-C(1)	-2.2(4)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	93.69(19)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	88.4(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-177.37(18)	O(8)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	-89.9(3)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-0.3(3)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-5.4(5)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-131.2(3)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	54.7(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-27.43(17)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	179.1(3)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-64.75(18)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	-120.8(3)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-101.01(19)	C(2)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	-60.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	0.2(5)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-134.4(3)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-58.5(3)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	50.9(2)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	58.7(3)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	141.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	52.8(2)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-29.09(18)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	140.9(2)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-65.79(19)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-122.1(3)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-131.5(3)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-64.63(19)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-102.1(2)
C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-101.8(2)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	112.8(4)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-130.3(3)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-61.8(3)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-29.40(18)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	29.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-176.88(19)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-141.8(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-88.7(2)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-178.5(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	8.2(4)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	115.7(3)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	130.3(3)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-112.7(4)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	65.72(19)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	145.2(3)
C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	28.56(18)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-2.9(4)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	100.9(2)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-177.58(17)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	4.4(4)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-86.73(19)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-53.3(3)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	102.4(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	178.6(3)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	65.72(18)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	120.9(3)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	131.5(3)

C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	57.7(3)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	29.43(17)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	138.8(3)		

Hydrogen bonds for 14 [Å and °]

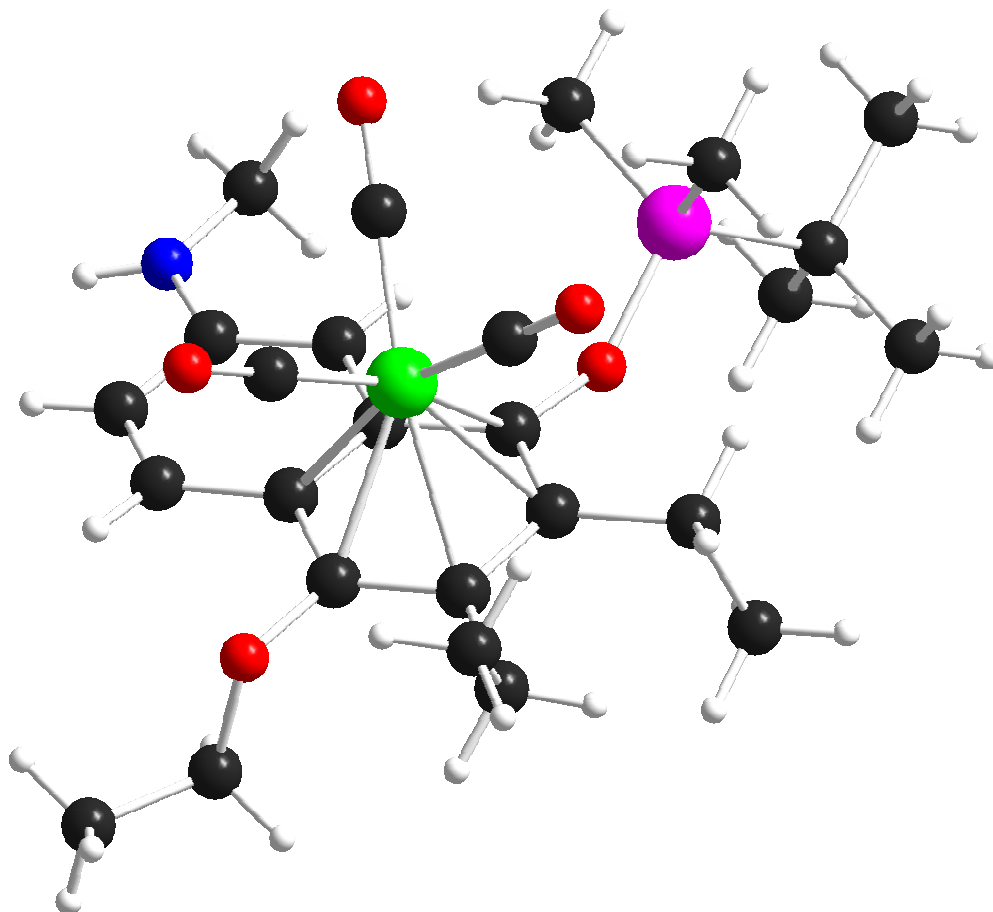
D-H...A	<i>d</i> _{D-H}	<i>d</i> _{H...A}	<i>D</i> _{D...A}	∠ _{DHA}
C(1S)-H(1S2)...O(1A)	0.99	2.54	3.307(6)	134.6
C(21)-H(21A)...O(1A)#1	0.98	2.62	3.440(4)	140.8
N(2)-H(2)...O(8)#2	0.878(18)	2.32(2)	3.110(3)	151(3)
C(62)-H(62)...Cl(1)	0.95	2.87	3.742(3)	152.4
C(72)-H(72)...Cl(1)	0.95	2.99	3.734(3)	135.8
C(4)-H(4)...O(1B)#1	0.95	2.58	3.302(4)	132.6
C(81)-H(81A)...O(1B)#2	0.98	2.63	3.536(4)	154.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+1

#2 -x+1,-y,-z+1

1.6. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-1-tert.-butyldimethylsilyloxy-4-ethoxy-2,3-diethylnaphthalen]chrom(0) (15)



Crystal data and structure refinement for 15

Empirical formula	C ₂₆ H ₃₇ CrNO ₅ Si
Formula weight	523.66
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 9.2326(6) Å α = 90° b = 22.1333(14) Å β = 106.951(3)° c = 13.6010(9) Å γ = 90°
Volume	2658.6(3) Å ³

Z, Calculated density	4, 1.308 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.511 mm ⁻¹
F(000)	1112
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.95° to 25.03°
Limiting indices	$-10 \leq h \leq 10$, $-26 \leq k \leq 24$, $-13 \leq l \leq 16$
Reflections collected / unique	14362 / 4461 [$R_{\text{int}} = 0.0451$]
Completeness to $\theta = 25.03^\circ$	95.1 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4461 / 1 / 311
Goodness-of-fit on F^2	0.939
Final R indices [$I > 2\sigma_I$]	$R1 = 0.0381$, $wR2 = 0.0765$
R indices (all data)	$R1 = 0.0754$, $wR2 = 0.0852$
Largest diff. peak and hole	0.277 and -0.350 e. Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 15. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cr(1)	6238(1)	6450(1)	3450(1)	28(1)
C(1A)	6977(3)	6075(1)	4685(2)	34(1)
O(1A)	7466(2)	5835(1)	5478(1)	50(1)
C(1B)	8194(3)	6594(1)	3479(2)	34(1)
O(1B)	9450(2)	6700(1)	3524(1)	44(1)
C(1C)	6289(3)	7159(1)	4140(2)	31(1)
O(1C)	6325(2)	7609(1)	4579(1)	44(1)
C(1)	5682(3)	5760(1)	2137(2)	25(1)
O(1)	6452(2)	5307(1)	1821(1)	27(1)
Si(1)	8209(1)	5023(1)	2146(1)	30(1)
C(11)	9408(3)	5493(1)	1571(2)	40(1)

C(12)	9060(3)	5002(1)	3563(2)	39(1)
C(13)	7992(3)	4247(1)	1571(2)	35(1)
C(14)	7304(3)	4278(2)	392(2)	59(1)
C(15)	9569(3)	3959(1)	1801(2)	55(1)
C(16)	6993(3)	3837(2)	2000(2)	63(1)
C(2)	4851(3)	5628(1)	2827(2)	26(1)
C(21)	4902(3)	4997(1)	3247(2)	30(1)
C(22)	3672(3)	4602(1)	2532(2)	38(1)
C(3)	3865(2)	6072(1)	3056(2)	25(1)
C(31)	2850(3)	5943(1)	3725(2)	31(1)
C(32)	3384(3)	6204(1)	4807(2)	38(1)
C(4)	3818(3)	6647(1)	2609(2)	27(1)
O(4)	2865(2)	7085(1)	2798(1)	30(1)
C(41)	1443(3)	7110(1)	1959(2)	32(1)
C(42)	712(3)	7712(1)	1973(2)	44(1)
C(4A)	4691(3)	6794(1)	1931(2)	26(1)
C(5)	4659(3)	7386(1)	1492(2)	30(1)
C(6)	5414(3)	7501(1)	803(2)	32(1)
C(7)	6290(3)	7045(1)	499(2)	29(1)
N(7)	7023(2)	7194(1)	-204(2)	36(1)
H(7)	6770(30)	7547(9)	-540(18)	43
C(71)	7931(3)	6764(1)	-565(2)	38(1)
C(8)	6375(3)	6476(1)	921(2)	28(1)
C(8A)	5591(2)	6343(1)	1655(2)	27(1)

Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for 15

Cr(1)-C(1A)	1.818(3)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)	89.46(9)
Cr(1)-C(1C)	1.822(3)	C(4)-Cr(1)-C(8A)	64.84(8)
Cr(1)-C(1B)	1.822(3)	C(2)-Cr(1)-C(8A)	65.27(9)
Cr(1)-C(4)	2.236(2)	C(3)-Cr(1)-C(8A)	77.36(8)
Cr(1)-C(2)	2.243(2)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)	35.64(8)

Cr(1)-C(3)	2.259(2)	C(1)-Cr(1)-C(8A)	36.07(8)
Cr(1)-C(4A)	2.273(2)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	179.4(2)
Cr(1)-C(1)	2.291(2)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	177.7(2)
Cr(1)-C(8A)	2.349(2)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	179.8(3)
Cr(1)-Z(Ar)	1.785(1)	O(1)-C(1)-C(2)	119.4(2)
C(1A)-O(1A)	1.169(3)	O(1)-C(1)-C(8A)	118.8(2)
C(1B)-O(1B)	1.168(3)	C(2)-C(1)-C(8A)	121.3(2)
C(1C)-O(1C)	1.158(3)	O(1)-C(1)-Cr(1)	135.55(15)
C(1)-O(1)	1.369(3)	C(2)-C(1)-Cr(1)	70.09(14)
C(1)-C(2)	1.405(3)	C(8A)-C(1)-Cr(1)	74.19(14)
C(1)-C(8A)	1.438(3)	C(1)-O(1)-Si(1)	138.09(14)
O(1)-Si(1)	1.6746(16)	O(1)-Si(1)-C(11)	109.30(11)
Si(1)-C(11)	1.850(3)	O(1)-Si(1)-C(12)	111.53(10)
Si(1)-C(12)	1.858(2)	C(11)-Si(1)-C(12)	109.18(12)
Si(1)-C(13)	1.873(3)	O(1)-Si(1)-C(13)	104.89(10)
C(13)-C(16)	1.526(4)	C(11)-Si(1)-C(13)	110.08(12)
C(13)-C(15)	1.536(4)	C(12)-Si(1)-C(13)	111.78(13)
C(13)-C(14)	1.544(4)	C(16)-C(13)-C(15)	108.5(2)
C(2)-C(3)	1.434(3)	C(16)-C(13)-C(14)	108.2(2)
C(2)-C(21)	1.505(4)	C(15)-C(13)-C(14)	108.0(2)
C(21)-C(22)	1.535(3)	C(16)-C(13)-Si(1)	112.84(19)
C(3)-C(4)	1.406(3)	C(15)-C(13)-Si(1)	108.40(17)
C(3)-C(31)	1.511(3)	C(14)-C(13)-Si(1)	110.8(2)
C(31)-C(32)	1.523(3)	C(1)-C(2)-C(3)	120.5(2)
C(4)-O(4)	1.383(3)	C(1)-C(2)-C(21)	118.9(2)
C(4)-C(4A)	1.429(3)	C(3)-C(2)-C(21)	120.3(2)
O(4)-C(41)	1.468(3)	C(1)-C(2)-Cr(1)	73.81(14)
C(41)-C(42)	1.496(4)	C(3)-C(2)-Cr(1)	72.05(14)
C(4A)-C(8A)	1.417(3)	C(21)-C(2)-Cr(1)	131.11(15)
C(4A)-C(5)	1.437(3)	C(2)-C(21)-C(22)	110.67(19)
C(5)-C(6)	1.344(3)	C(4)-C(3)-C(2)	117.8(2)
C(6)-C(7)	1.429(4)	C(4)-C(3)-C(31)	119.0(2)
C(7)-N(7)	1.363(3)	C(2)-C(3)-C(31)	123.1(2)
C(7)-C(8)	1.377(3)	C(4)-C(3)-Cr(1)	70.91(13)

N(7)-C(71)	1.445(3)	C(2)-C(3)-Cr(1)	70.81(13)
N(7)-H(7)	0.901(16)	C(31)-C(3)-Cr(1)	130.99(15)
C(8)-C(8A)	1.424(3)	C(3)-C(31)-C(32)	115.3(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.31(11)	O(4)-C(4)-C(3)	119.7(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	87.53(11)	O(4)-C(4)-C(4A)	118.0(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)	87.79(11)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.2(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	127.68(10)	O(4)-C(4)-Cr(1)	129.55(15)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	88.11(10)	C(3)-C(4)-Cr(1)	72.65(13)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	144.38(10)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	72.95(13)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	89.94(10)	C(4)-O(4)-C(41)	110.83(17)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	144.97(10)	O(4)-C(41)-C(42)	109.2(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	127.08(11)	C(8A)-C(4A)-C(4)	119.7(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)	65.77(9)	C(8A)-C(4A)-C(5)	118.3(2)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	97.31(10)	C(4)-C(4A)-C(5)	121.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	108.57(10)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)	75.10(13)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	163.00(10)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	70.13(13)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.44(9)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	127.92(16)
C(2)-Cr(1)-C(3)	37.14(9)	C(6)-C(5)-C(4A)	120.7(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	163.63(10)	C(5)-C(6)-C(7)	121.3(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	95.42(10)	N(7)-C(7)-C(8)	122.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	108.50(10)	N(7)-C(7)-C(6)	118.1(2)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	36.92(8)	C(8)-C(7)-C(6)	119.6(2)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	77.86(9)	C(7)-N(7)-C(71)	122.3(2)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	66.39(9)	C(7)-N(7)-H(7)	117.4(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	110.82(11)	C(71)-N(7)-H(7)	119.1(17)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	160.30(10)	C(7)-C(8)-C(8A)	120.2(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	97.41(10)	C(4A)-C(8A)-C(8)	119.8(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)	76.58(9)	C(4A)-C(8A)-C(1)	118.2(2)
C(2)-Cr(1)-C(1)	36.10(8)	C(8)-C(8A)-C(1)	122.0(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)	65.63(8)	C(4A)-C(8A)-Cr(1)	69.26(13)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	64.90(9)	C(8)-C(8A)-Cr(1)	132.85(15)
C(1A)-Cr(1)-C(8A)	145.83(11)	C(1)-C(8A)-Cr(1)	69.74(13)
C(1C)-Cr(1)-C(8A)	125.58(10)		

Torsion angles [°] for 15

C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-102(21)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-141.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-15(21)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	147.1(3)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	171(100)	C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-176.8(3)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	113(21)	C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-77.4(3)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	149(100)	C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	104.5(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	154(100)	Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	11.8(3)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	82(21)	C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	179.03(18)
C(8A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	71(21)	C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	0.8(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-72(6)	Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	-126.15(19)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	17(6)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	1.1(3)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	100(6)	C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-177.07(19)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-160(6)	Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	55.94(19)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-179(100)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-54.82(18)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	112(6)	C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	126.99(19)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	178(100)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	75.4(3)
C(8A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	142(6)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-11.0(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	65(95)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-94.5(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-22(95)	C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	145.0(2)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-167(100)	C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	114.5(3)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	153(100)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-112.6(3)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	162(100)	C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-178.5(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-131(100)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-142.2(2)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-128(100)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-39.1(2)
C(8A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-110(100)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-125.53(16)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-53.7(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	150.92(18)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	140.8(3)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	30.44(14)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	36.5(3)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	132.9(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-179.3(3)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	66.97(14)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-112.2(3)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	103.26(16)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-142.4(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-171.99(16)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	143.5(3)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	101.61(16)

C(8A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	115.2(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	18.1(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	58.46(16)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-102.42(16)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-107.0(3)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-132.9(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	148.62(15)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-65.89(15)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-67.11(14)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-29.60(14)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-30.23(14)	C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	-97.2(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-104.37(15)	C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	80.8(2)
C(8A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-132.6(2)	Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	171.27(18)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-168.95(14)	C(4)-O(4)-C(41)-C(42)	-158.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	25.6(4)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-175.14(19)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-78.79(15)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	2.8(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	65.48(14)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(8A)	58.61(18)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	132.6(2)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(5)	3.2(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	102.36(15)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-178.8(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	28.22(13)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	-123.0(2)
C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	-95.5(3)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	126.25(19)
C(8A)-C(1)-O(1)-Si(1)	92.2(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-55.80(19)
Cr(1)-C(1)-O(1)-Si(1)	-4.5(4)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-106.9(4)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	-81.2(2)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	150.56(15)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(12)	39.6(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	61.08(17)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(13)	160.8(2)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-129.9(2)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(16)	-61.7(2)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-64.26(14)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(16)	-179.15(19)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-101.53(16)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(16)	59.3(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-28.54(14)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(15)	178.08(18)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	23.0(4)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(15)	60.6(2)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-79.55(16)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(15)	-60.9(2)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-169.03(15)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(14)	59.79(19)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	65.63(15)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(14)	-57.7(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	28.37(14)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(14)	-179.21(18)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	101.35(16)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-171.09(19)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	129.9(2)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	1.0(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	138.6(4)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	57.04(18)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	36.0(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	3.4(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-53.5(3)

C(8A)-C(1)-C(2)-C(21)	175.55(19)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	115.6(3)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-128.45(19)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-178.8(2)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	131.87(19)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	143.9(3)
C(8A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-56.00(19)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-143.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-127.19(15)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-114.5(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	145.83(18)	C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	2.8(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-40.33(18)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	-175.6(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	100.68(15)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	95.6(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	130.6(2)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.1(3)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	63.80(14)	C(5)-C(6)-C(7)-N(7)	179.8(2)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	28.50(13)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.4(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	102.24(15)	C(8)-C(7)-N(7)-C(71)	0.6(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	15.3(2)	C(6)-C(7)-N(7)-C(71)	-179.7(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-170.90(14)	N(7)-C(7)-C(8)-C(8A)	179.9(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.89(13)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	0.2(3)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-66.77(14)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	175.4(2)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-130.6(2)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-3.0(3)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-102.07(15)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-128.39(19)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-12.7(2)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-4.7(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-99.6(3)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	176.84(19)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	74.2(3)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(1)	51.45(18)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-144.8(3)	C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	-56.17(18)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-114.9(3)	C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	125.4(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	178.3(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	1.6(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	114.5(3)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	-178.2(2)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	143.0(3)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	-87.0(3)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-88.0(3)	O(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	175.06(19)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	86.5(3)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	2.9(3)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	178.58(18)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-51.23(18)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-3.0(3)	O(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	-5.1(3)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-177.46(19)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	-177.3(2)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	54.86(18)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	128.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	175.09(19)	O(1)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	-133.71(19)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	0.7(3)	C(2)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	54.11(18)

Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-127.0(2)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	151.31(18)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-57.89(19)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-36.99(18)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	127.68(19)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-123.89(16)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	149.76(16)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	30.61(14)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	59.09(16)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	104.18(15)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-104.5(4)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	66.94(15)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-130.1(2)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	132.7(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-28.72(14)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-96.7(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-100.65(15)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	75.0(3)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-64.53(15)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-11.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-80.16(15)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	142.6(3)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-170.83(14)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-143.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	25.5(4)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	178.9(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	130.1(2)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	112.0(3)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	101.36(15)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-115.3(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	29.43(13)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	18.6(2)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	65.55(14)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-169.70(14)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	37.5(2)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	103.40(15)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-53.2(3)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-102.10(15)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	143.2(3)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-28.53(13)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-112.3(3)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-65.76(14)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	117.6(3)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-132.7(2)

Hydrogen bonds for 15 [\AA and $^\circ$]

D-H...A	$d_{\text{D-H}}$	$d_{\text{H...A}}$	$d_{\text{D...A}}$	$\angle \text{DHA}$
C(12)-H(12C)...O(1A)#1	0.98	2.65	3.603(3)	163.4
C(31)-H(31B)...O(1B)#2	0.99	2.62	3.498(3)	148.2
C(41)-H(41A)...O(1B)#2	0.99	2.64	3.320(3)	126.4
C(41)-H(41B)...O(1C)#3	0.99	2.38	3.267(3)	148.4
C(15)-H(15B)...O(1C)#4	0.98	2.53	3.497(4)	167.5
C(71)-H(71B)...O(4)#5	0.98	2.57	3.372(3)	138.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+2, -y+1, -z+1$

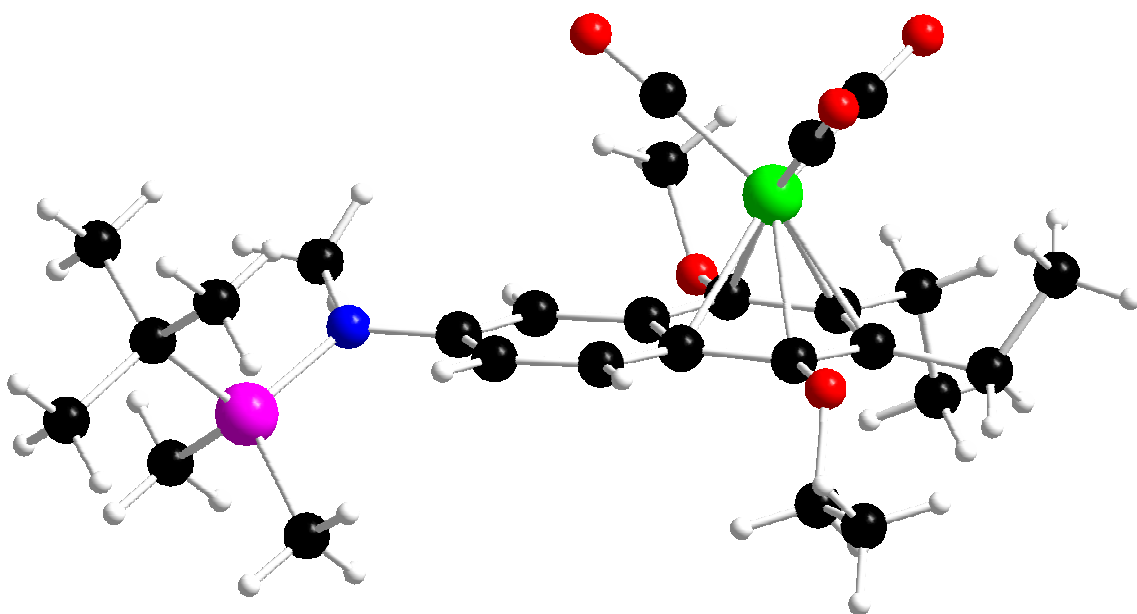
#2 $x-1, y, z$

#3 $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$

#4 $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$

#5 $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$

1.7. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(*N*-tert.-butyldimethylsilyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (17)



Crystal data and structure refinement for 17

Empirical formula	C ₂₇ H ₃₉ CrNO ₅ Si
Formula weight	537.68
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	$a = 7.9686(3) \text{ Å}$ $\alpha = 96.747(2)^\circ$ $b = 12.8584(5) \text{ Å}$ $\beta = 100.126(2)^\circ$

	$c = 14.1243(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 91.690(2)^\circ$
Volume	$1412.95(10) \text{ \AA}^3$
Z, Calculated density	2, 1.264 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.482 mm^{-1}
F(000)	572
Crystal size	$0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}$
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.95° to 25.03°
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9, -15 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 16$
Reflections collected / unique	12571 / 4972 [$R_{\text{int}} = 0.0470$]
Completeness to $\theta = 25.03^\circ$	99.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4972 / 0 / 317
Goodness-of-fit on F^2	0.987
Final R indices [$I > 2\sigma_I$]	$R1 = 0.0502, wR2 = 0.1251$
R indices (all data)	$R1 = 0.0751, wR2 = 0.1345$
Largest diff. peak and hole	1.034 and $-0.394 \text{ e. \AA}^{-3}$

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 17. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cr(1)	6625(1)	2549(1)	1658(1)	18(1)
C(1A)	6462(3)	3345(2)	2803(2)	22(1)
O(1A)	6408(2)	3850(2)	3531(2)	32(1)
C(1B)	4970(4)	1634(2)	1883(2)	27(1)
O(1B)	3924(3)	1063(2)	2044(2)	41(1)
C(1C)	4936(4)	3273(2)	1004(2)	25(1)
O(1C)	3864(3)	3713(2)	565(2)	35(1)
C(1)	8943(3)	3321(2)	1269(2)	18(1)
O(1)	9494(2)	4347(2)	1257(2)	21(1)

C(11)	8257(4)	5136(2)	1330(3)	30(1)
C(2)	9432(3)	2849(2)	2117(2)	20(1)
C(21)	10435(3)	3516(2)	3006(2)	20(1)
C(22)	12347(3)	3496(2)	3007(2)	25(1)
C(3)	9069(3)	1759(2)	2124(2)	19(1)
C(31)	9700(4)	1199(2)	2996(2)	24(1)
C(32)	8551(4)	1230(3)	3749(3)	37(1)
C(4)	8112(3)	1190(2)	1281(2)	19(1)
O(4)	7657(2)	148(1)	1283(2)	21(1)
C(41)	8805(4)	-562(2)	872(2)	24(1)
C(42)	8273(4)	-1652(2)	1002(3)	38(1)
C(4A)	7619(3)	1654(2)	404(2)	18(1)
C(5)	6677(3)	1083(2)	-459(2)	20(1)
C(6)	6335(3)	1535(2)	-1289(2)	22(1)
C(7)	6866(3)	2602(2)	-1332(2)	20(1)
N(7)	6431(3)	3036(2)	-2197(2)	22(1)
C(71)	6401(4)	4187(2)	-2085(2)	30(1)
Si(7)	6533(1)	2434(1)	-3369(1)	22(1)
C(72)	7862(4)	3339(3)	-3918(3)	37(1)
C(73)	7659(4)	1182(3)	-3310(3)	36(1)
C(74)	4325(4)	2196(3)	-4134(2)	30(1)
C(75)	4495(5)	1676(3)	-5145(3)	47(1)
C(76)	3424(5)	3231(3)	-4242(3)	54(1)
C(77)	3261(5)	1443(4)	-3681(4)	74(2)
C(8)	7705(3)	3185(2)	-489(2)	19(1)
C(8A)	8099(3)	2734(2)	386(2)	18(1)

Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for 17

Cr(1)-C(1B)	1.835(3)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)	135.16(11)
Cr(1)-C(1A)	1.836(3)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)	86.43(12)
Cr(1)-C(1C)	1.836(3)	C(4)-Cr(1)-C(8A)	65.84(10)

Cr(1)-C(4)	2.207(3)	C(2)-Cr(1)-C(8A)	65.49(11)
Cr(1)-C(2)	2.225(3)	C(1)-Cr(1)-C(8A)	36.04(10)
Cr(1)-C(1)	2.254(3)	C(3)-Cr(1)-C(8A)	77.61(10)
Cr(1)-C(3)	2.254(3)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)	36.19(10)
Cr(1)-C(4A)	2.271(3)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.1(2)
Cr(1)-C(8A)	2.343(3)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.7(3)
Cr(1)-Ar	1.757(2)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	178.1(3)
C(1A)-O(1A)	1.158(3)	O(1)-C(1)-C(2)	118.8(2)
C(1B)-O(1B)	1.164(4)	O(1)-C(1)-C(8A)	118.8(3)
C(1C)-O(1C)	1.166(4)	C(2)-C(1)-C(8A)	121.8(3)
C(1)-O(1)	1.381(3)	O(1)-C(1)-Cr(1)	134.52(17)
C(1)-C(2)	1.405(4)	C(2)-C(1)-Cr(1)	70.62(16)
C(1)-C(8A)	1.425(4)	C(8A)-C(1)-Cr(1)	75.41(15)
O(1)-C(11)	1.444(3)	C(1)-O(1)-C(11)	117.0(2)
C(2)-C(3)	1.425(4)	C(1)-C(2)-C(3)	120.6(3)
C(2)-C(21)	1.519(4)	C(1)-C(2)-C(21)	118.3(3)
C(21)-C(22)	1.524(4)	C(3)-C(2)-C(21)	121.0(3)
C(3)-C(4)	1.406(4)	C(1)-C(2)-Cr(1)	72.81(15)
C(3)-C(31)	1.517(4)	C(3)-C(2)-Cr(1)	72.57(15)
C(31)-C(32)	1.517(4)	C(21)-C(2)-Cr(1)	129.73(17)
C(4)-O(4)	1.378(3)	C(2)-C(21)-C(22)	110.9(2)
C(4)-C(4A)	1.435(4)	C(4)-C(3)-C(2)	118.1(3)
O(4)-C(41)	1.455(3)	C(4)-C(3)-C(31)	119.6(3)
C(41)-C(42)	1.494(4)	C(2)-C(3)-C(31)	122.3(3)
C(4A)-C(5)	1.423(4)	C(4)-C(3)-Cr(1)	69.79(15)
C(4A)-C(8A)	1.435(4)	C(2)-C(3)-Cr(1)	70.36(15)
C(5)-C(6)	1.357(4)	C(31)-C(3)-Cr(1)	132.23(18)
C(6)-C(7)	1.435(4)	C(3)-C(31)-C(32)	115.5(2)
C(7)-C(8)	1.381(4)	O(4)-C(4)-C(3)	119.5(3)
C(7)-N(7)	1.395(4)	O(4)-C(4)-C(4A)	118.5(2)
N(7)-C(71)	1.472(4)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.1(3)
N(7)-Si(7)	1.760(3)	O(4)-C(4)-Cr(1)	126.77(17)
Si(7)-C(73)	1.870(3)	C(3)-C(4)-Cr(1)	73.49(15)
Si(7)-C(72)	1.871(3)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	73.78(15)

Si(7)-C(74)	1.892(3)	C(4)-O(4)-C(41)	113.1(2)
C(74)-C(75)	1.533(5)	O(4)-C(41)-C(42)	107.8(2)
C(74)-C(77)	1.535(5)	C(5)-C(4A)-C(8A)	118.1(3)
C(74)-C(76)	1.542(5)	C(5)-C(4A)-C(4)	122.7(3)
C(8)-C(8A)	1.416(4)	C(8A)-C(4A)-C(4)	119.2(3)
		C(5)-C(4A)-Cr(1)	128.69(17)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)	88.61(13)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)	74.64(15)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	88.78(14)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	68.87(15)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	90.45(13)	C(6)-C(5)-C(4A)	120.7(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	88.59(11)	C(5)-C(6)-C(7)	122.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	133.73(13)	C(8)-C(7)-N(7)	122.2(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	135.64(12)	C(8)-C(7)-C(6)	118.2(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	137.36(13)	N(7)-C(7)-C(6)	119.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	85.60(11)	C(7)-N(7)-C(71)	114.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	133.40(13)	C(7)-N(7)-Si(7)	126.74(19)
C(4)-Cr(1)-C(2)	66.41(10)	C(71)-N(7)-Si(7)	115.6(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	166.42(11)	N(7)-Si(7)-C(73)	110.61(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	101.48(11)	N(7)-Si(7)-C(72)	107.08(14)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	100.10(13)	C(73)-Si(7)-C(72)	106.94(16)
C(4)-Cr(1)-C(1)	77.87(10)	N(7)-Si(7)-C(74)	110.95(13)
C(2)-Cr(1)-C(1)	36.57(11)	C(73)-Si(7)-C(74)	110.78(15)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	103.46(13)	C(72)-Si(7)-C(74)	110.34(16)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	99.98(12)	C(75)-C(74)-C(77)	108.2(3)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	164.00(13)	C(75)-C(74)-C(76)	108.6(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.73(10)	C(77)-C(74)-C(76)	110.3(3)
C(2)-Cr(1)-C(3)	37.08(10)	C(75)-C(74)-Si(7)	108.6(2)
C(1)-Cr(1)-C(3)	66.10(11)	C(77)-C(74)-Si(7)	109.7(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	102.84(11)	C(76)-C(74)-Si(7)	111.4(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	163.92(11)	C(7)-C(8)-C(8A)	121.2(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	100.91(12)	C(8)-C(8A)-C(1)	122.4(3)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	37.35(11)	C(8)-C(8A)-C(4A)	119.7(3)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	78.33(10)	C(1)-C(8A)-C(4A)	117.9(3)
C(1)-Cr(1)-C(4A)	65.55(10)	C(8)-C(8A)-Cr(1)	133.54(18)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	66.63(10)	C(1)-C(8A)-Cr(1)	68.55(16)

C(1B)-Cr(1)-C(8A)	135.93(11)	C(4A)-C(8A)-Cr(1)	69.17(16)
-------------------	------------	-------------------	-----------

Torsion angles [°] for 17

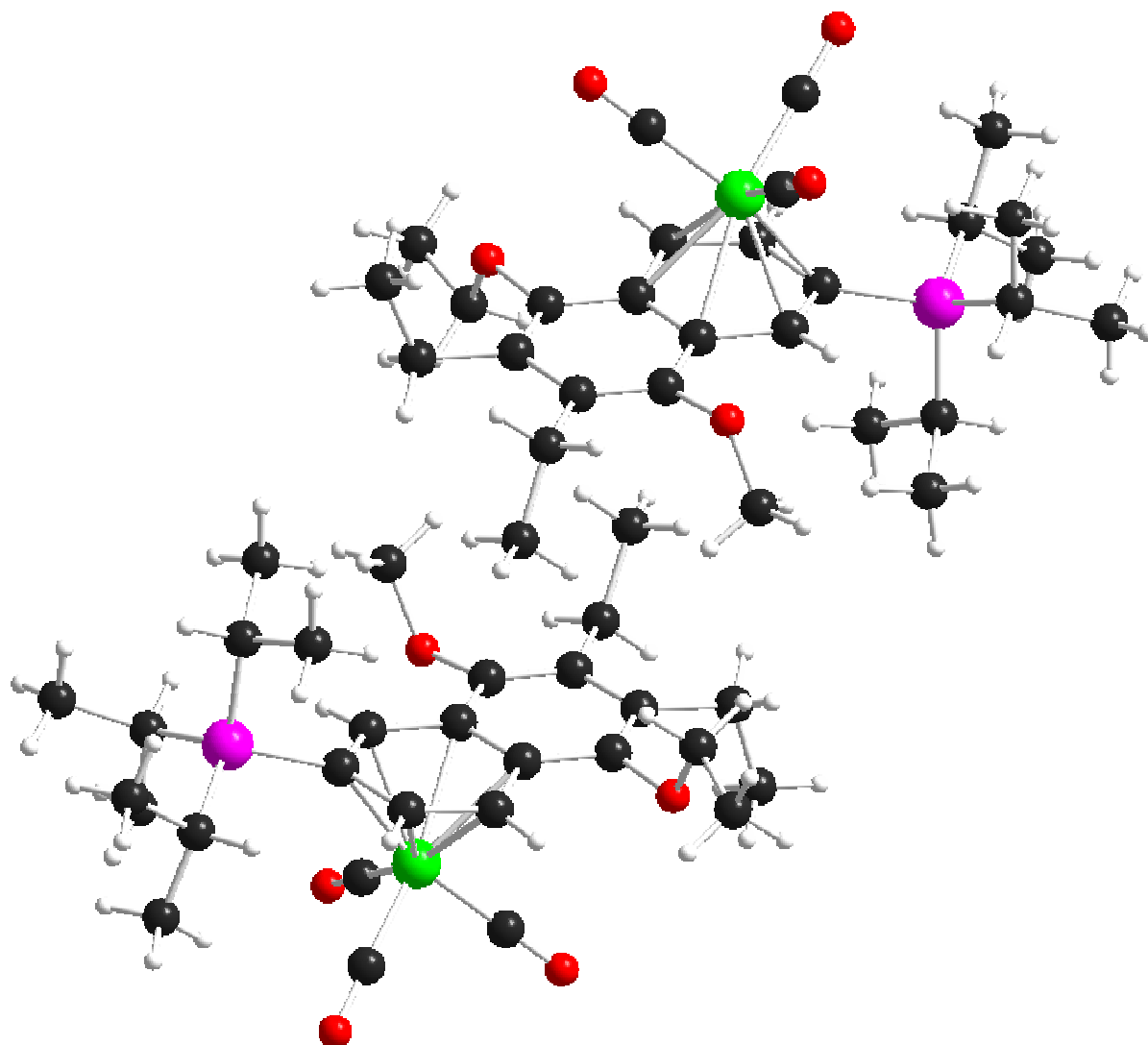
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	136(9)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	86.5(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-135(9)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-87.0(3)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	49(9)	C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	144.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-2(9)	C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-179.1(3)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-35(9)	C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	114.7(3)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	33(9)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-113.7(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	0(9)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-143.2(3)
C(8A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-50(9)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-115.0(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-10(13)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-28.3(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-101(13)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	158.2(2)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	124(13)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	29.48(17)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	72(13)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	66.11(18)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	128(13)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	131.5(2)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	90(13)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	102.01(18)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	158(13)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	113.50(18)
C(8A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	176(100)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-159.78(17)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-85(9)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	26.7(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-173(9)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-102.03(18)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	2(9)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-65.41(16)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	102(9)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-131.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	85(9)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-29.51(15)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	56(9)	C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	-97.1(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	18(9)	C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	81.6(3)
C(8A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	51(9)	Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	172.1(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	177.0(5)	C(4)-O(4)-C(41)-C(42)	174.7(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-45.7(3)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(5)	0.2(4)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	46.9(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	178.9(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-178.4(3)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	-123.3(2)

C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-111.8(3)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-179.3(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-141.6(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-0.7(4)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	144.3(3)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(8A)	57.2(2)
C(8A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	116.2(4)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	123.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-71.2(6)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-57.9(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	66.09(18)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	45.6(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	158.63(17)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-179.9(4)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-66.58(16)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-45.7(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-29.85(15)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	115.7(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-103.88(18)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-178.1(3)
C(8A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-132.0(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-141.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	60.8(6)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	144.8(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-161.92(17)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-113.9(4)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-69.38(18)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	159.47(18)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	65.41(17)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-66.0(5)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	132.0(2)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	68.23(18)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	102.14(17)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-130.4(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	28.11(16)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-64.20(17)
C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	-104.5(3)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-28.00(16)
C(8A)-C(1)-O(1)-C(11)	84.0(3)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-101.24(17)
Cr(1)-C(1)-O(1)-C(11)	-13.9(4)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-70.10(18)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-172.3(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	64.4(5)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.0(4)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-161.34(17)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	56.8(2)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	66.23(16)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	4.5(3)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	102.43(17)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(21)	175.8(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	29.19(15)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-126.4(2)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	130.4(2)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	130.9(2)	C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	3.8(4)
C(8A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-57.8(2)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	-175.7(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	160.84(17)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	96.3(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-116.04(18)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.3(4)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-29.6(2)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-2.0(4)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	101.77(18)	C(5)-C(6)-C(7)-N(7)	-178.0(2)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	131.0(2)	C(8)-C(7)-N(7)-C(71)	-19.3(3)

C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	64.47(16)	C(6)-C(7)-N(7)-C(71)	156.6(2)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	28.73(15)	C(8)-C(7)-N(7)-Si(7)	140.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	29.8(2)	C(6)-C(7)-N(7)-Si(7)	-43.4(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	112.97(19)	C(7)-N(7)-Si(7)-C(73)	-9.3(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-160.58(18)	C(71)-N(7)-Si(7)-C(73)	150.6(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.22(17)	C(7)-N(7)-Si(7)-C(72)	-125.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-131.0(2)	C(71)-N(7)-Si(7)-C(72)	34.4(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-66.52(17)	C(7)-N(7)-Si(7)-C(74)	114.0(2)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-102.27(18)	C(71)-N(7)-Si(7)-C(74)	-86.1(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-86.3(3)	N(7)-Si(7)-C(74)-C(75)	179.8(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-3.1(3)	C(73)-Si(7)-C(74)-C(75)	-56.9(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	83.3(3)	C(72)-Si(7)-C(74)-C(75)	61.3(3)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-145.3(3)	N(7)-Si(7)-C(74)-C(77)	-62.2(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	112.9(3)	C(73)-Si(7)-C(74)-C(77)	61.1(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-116.1(4)	C(72)-Si(7)-C(74)-C(77)	179.3(3)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	177.4(3)	N(7)-Si(7)-C(74)-C(76)	60.3(3)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	141.6(3)	C(73)-Si(7)-C(74)-C(76)	-176.5(3)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-88.6(3)	C(72)-Si(7)-C(74)-C(76)	-58.3(3)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	88.1(3)	N(7)-C(7)-C(8)-C(8A)	178.5(2)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-179.3(2)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	2.6(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-4.2(4)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	-179.1(2)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	179.1(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-0.1(4)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	52.7(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	-88.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	174.9(2)	O(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	-4.3(3)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	-1.9(4)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	-175.6(2)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-128.2(2)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	128.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-56.9(2)	O(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	176.7(2)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	126.4(2)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	5.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	68.71(19)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-50.2(2)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	159.67(18)	O(1)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	-133.1(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-70.3(4)	C(2)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	55.6(2)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-131.6(3)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-3.1(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-102.11(19)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	176.4(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-29.66(17)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-129.2(2)

C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-66.03(17)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	175.9(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-159.72(18)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-4.5(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-68.76(19)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(1)	49.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	61.3(4)	C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	126.0(2)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	131.6(3)	C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	-54.4(2)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	29.46(16)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	82.3(3)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	101.91(19)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-89.3(3)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	65.54(17)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-2.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-43.4(3)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	142.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	47.5(3)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-144.0(3)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	177.5(4)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-114.8(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-112.1(3)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	178.9(3)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	116.3(3)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	111.7(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	145.7(3)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-162.86(19)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-141.8(3)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	25.6(2)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-178.2(3)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	112.60(18)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-93.9(3)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-103.01(18)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	87.0(3)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-29.12(16)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	-5.1(4)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-66.22(17)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	-176.3(2)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-133.4(2)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	4.6(3)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-29.4(2)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	-123.3(2)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	158.97(18)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	5.0(4)	C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-113.99(17)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-174.1(2)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	30.41(15)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	58.0(2)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	104.29(18)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-53.0(2)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	133.4(2)
C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	127.9(2)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	67.20(16)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-0.2(3)		

1.8. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[5-ethoxy-6,7-diethyl-2-triisopropylsilyl-8-methoxynaphthalen]chrom (0) (24)



Crystal data and structure refinement for 24

Empirical formula	C ₂₉ H ₄₂ CrO ₅ Si
Formula weight	550.72
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 10.2071(4) Å α = 90° b = 21.2216(8) Å β = 100.102(2)°

	$c = 27.5216(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$5869.1(4) \text{ \AA}^3$
Z, Calculated density	8, 1.247 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.465 mm^{-1}
F(000)	2352
Crystal size	$0.30 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}$
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.96° to 25.03°
Limiting indices	$-11 \leq h \leq 12, -24 \leq k \leq 25, -28 \leq l \leq 32$
Reflections collected / unique	38024 / 10014 [$R_{\text{int}} = 0.0738$]
Completeness to $\theta = 25.03$	96.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10014 / 0 / 651
Goodness-of-fit on F^2	0.903
Final R indices [$I > 2\sigma_I$]	$R1 = 0.0514, wR2 = 0.1100$
R indices (all data)	$R1 = 0.1252, wR2 = 0.1306$
Largest diff. peak and hole	0.884 and $-0.302 \text{ e.\AA}^{-3}$

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 24. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Cr(1)	7258(1)	4571(1)	1655(1)	31(1)
C(1A)	8821(4)	4995(2)	1847(1)	38(1)
O(1A)	9815(3)	5270(1)	1952(1)	54(1)
C(1B)	7824(4)	4440(2)	1063(2)	34(1)
O(1B)	8188(3)	4362(1)	693(1)	44(1)
C(1C)	8117(4)	3849(2)	1895(2)	39(1)
O(1C)	8683(3)	3395(1)	2050(1)	53(1)
C(1)	5247(3)	4711(2)	1246(1)	31(1)
C(2)	5125(3)	4245(2)	1597(1)	29(1)

Si(2)	3998(1)	3535(1)	1431(1)	32(1)
C(21)	2312(4)	3835(2)	1511(2)	40(1)
C(22)	2290(4)	4074(2)	2037(2)	46(1)
C(23)	1748(4)	4339(2)	1131(2)	49(1)
C(24)	4479(4)	2878(2)	1890(1)	40(1)
C(25)	5662(4)	2476(2)	1801(2)	48(1)
C(26)	3283(4)	2438(2)	1930(2)	52(1)
C(27)	3981(3)	3320(2)	766(1)	32(1)
C(28)	2949(4)	2802(2)	588(2)	43(1)
C(29)	5333(4)	3146(2)	644(2)	43(1)
C(3)	5697(3)	4386(2)	2096(1)	33(1)
C(4)	6250(3)	4967(2)	2241(1)	34(1)
C(4A)	6215(3)	5462(2)	1888(1)	28(1)
C(5)	6684(3)	6082(2)	2024(1)	29(1)
O(5)	7215(2)	6183(1)	2519(1)	35(1)
C(51)	6216(4)	6316(2)	2823(1)	42(1)
C(52)	6800(4)	6167(2)	3350(1)	52(1)
C(6)	6689(3)	6554(2)	1683(1)	31(1)
C(61)	7262(3)	7193(2)	1828(2)	37(1)
C(62)	8774(4)	7190(2)	1834(2)	47(1)
C(7)	6219(3)	6419(2)	1165(1)	29(1)
C(71)	6206(3)	6927(2)	781(1)	34(1)
C(72)	5005(4)	7374(2)	744(2)	43(1)
C(8)	5780(3)	5823(2)	1030(1)	30(1)
O(8)	5440(2)	5660(1)	536(1)	33(1)
C(81)	4030(4)	5688(2)	340(2)	44(1)
C(8A)	5744(3)	5333(2)	1380(1)	27(1)
Cr(1')	471(1)	8840(1)	869(1)	32(1)
C(1A')	-1093(4)	8426(2)	623(1)	35(1)
O(1A')	-2088(3)	8166(1)	479(1)	47(1)
C(1B')	-423(4)	9586(2)	727(1)	36(1)
O(1B')	-1018(3)	10048(1)	642(1)	53(1)
C(1C')	-81(4)	8859(2)	1465(2)	44(1)
O(1C')	-472(3)	8880(2)	1838(1)	62(1)

C(1')	2514(3)	8718(2)	1257(1)	32(1)
C(2')	2569(3)	9221(2)	926(1)	32(1)
Si(2')	3585(1)	9949(1)	1137(1)	37(1)
C(21')	5363(4)	9685(2)	1173(2)	51(1)
C(22')	5865(4)	9230(2)	1598(2)	72(2)
C(23')	5600(4)	9408(2)	678(2)	70(2)
C(24')	3203(4)	10582(2)	649(2)	42(1)
C(25')	4385(4)	11042(2)	635(2)	56(1)
C(26')	1944(4)	10965(2)	677(2)	53(1)
C(27')	3334(4)	10191(2)	1773(2)	43(1)
C(28')	4251(5)	10756(2)	1958(2)	63(1)
C(29')	1899(4)	10323(2)	1842(2)	61(1)
C(3')	1983(3)	9102(2)	422(1)	34(1)
C(4')	1466(3)	8519(2)	259(1)	31(1)
C(4A')	1559(3)	7993(2)	592(1)	30(1)
C(5')	1124(3)	7374(2)	439(1)	31(1)
O(5')	587(2)	7296(1)	-56(1)	34(1)
C(51')	1580(4)	7227(2)	-373(1)	37(1)
C(52')	896(4)	7245(2)	-894(2)	55(1)
C(6')	1171(3)	6884(2)	760(2)	32(1)
C(61')	673(3)	6240(2)	568(2)	36(1)
C(62')	-829(3)	6161(2)	550(2)	48(1)
C(7')	1667(3)	6986(2)	1276(1)	32(1)
C(71')	1706(4)	6457(2)	1646(2)	37(1)
C(72')	2941(4)	6033(2)	1674(2)	43(1)
C(8')	2098(3)	7576(2)	1432(1)	31(1)
O(8')	2492(2)	7708(1)	1927(1)	36(1)
C(81')	3919(4)	7665(2)	2101(2)	46(1)
C(8A')	2071(3)	8097(2)	1099(1)	30(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 24

Cr(1)-C(1A)	1.828(4)	C(23)-C(21)-Si(2)	113.4(3)
Cr(1)-C(1C)	1.830(4)	C(22)-C(21)-Si(2)	112.7(3)
Cr(1)-C(1B)	1.845(5)	C(25)-C(24)-C(26)	109.1(3)
Cr(1)-C(1)	2.181(3)	C(25)-C(24)-Si(2)	115.1(3)
Cr(1)-C(3)	2.201(4)	C(26)-C(24)-Si(2)	112.1(3)
Cr(1)-C(4)	2.224(4)	C(29)-C(27)-C(28)	110.6(3)
Cr(1)-C(2)	2.263(4)	C(29)-C(27)-Si(2)	114.8(2)
Cr(1)-C(8A)	2.273(3)	C(28)-C(27)-Si(2)	111.8(3)
Cr(1)-C(4A)	2.314(4)	C(4)-C(3)-C(2)	122.7(3)
Cr(1)-Ar(1)	1.739(2)	C(4)-C(3)-Cr(1)	72.7(2)
C(1A)-O(1A)	1.162(4)	C(2)-C(3)-Cr(1)	73.7(2)
C(1B)-O(1B)	1.156(4)	C(3)-C(4)-C(4A)	119.9(3)
C(1C)-O(1C)	1.165(4)	C(3)-C(4)-Cr(1)	70.8(2)
C(1)-C(2)	1.403(5)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	75.2(2)
C(1)-C(8A)	1.440(5)	C(8A)-C(4A)-C(4)	119.4(3)
C(2)-C(3)	1.428(5)	C(8A)-C(4A)-C(5)	118.2(3)
C(2)-Si(2)	1.901(4)	C(4)-C(4A)-C(5)	122.3(3)
Si(2)-C(21)	1.883(4)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)	70.4(2)
Si(2)-C(27)	1.885(4)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	68.3(2)
Si(2)-C(24)	1.888(4)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	132.5(2)
C(21)-C(23)	1.536(5)	C(6)-C(5)-O(5)	120.6(3)
C(21)-C(22)	1.536(5)	C(6)-C(5)-C(4A)	122.4(3)
C(24)-C(25)	1.534(5)	O(5)-C(5)-C(4A)	116.9(3)
C(24)-C(26)	1.556(5)	C(5)-O(5)-C(51)	113.7(3)
C(27)-C(29)	1.522(5)	O(5)-C(51)-C(52)	108.4(3)
C(27)-C(28)	1.542(5)	C(5)-C(6)-C(7)	119.2(3)
C(3)-C(4)	1.386(5)	C(5)-C(6)-C(61)	121.7(3)
C(4)-C(4A)	1.427(5)	C(7)-C(6)-C(61)	118.9(3)
C(4A)-C(8A)	1.423(5)	C(6)-C(61)-C(62)	110.0(3)
C(4A)-C(5)	1.428(5)	C(8)-C(7)-C(6)	118.9(3)
C(5)-C(6)	1.371(5)	C(8)-C(7)-C(71)	120.5(3)

C(5)-O(5)	1.392(4)	C(6)-C(7)-C(71)	120.6(3)
O(5)-C(51)	1.457(4)	C(7)-C(71)-C(72)	113.4(3)
C(51)-C(52)	1.502(5)	C(7)-C(8)-O(8)	120.6(3)
C(6)-C(7)	1.451(5)	C(7)-C(8)-C(8A)	122.5(3)
C(6)-C(61)	1.503(5)	O(8)-C(8)-C(8A)	116.7(3)
C(61)-C(62)	1.541(5)	C(8)-O(8)-C(81)	114.6(3)
C(7)-C(8)	1.371(5)	C(8)-C(8A)-C(4A)	118.7(3)
C(7)-C(71)	1.507(5)	C(8)-C(8A)-C(1)	123.1(3)
C(71)-C(72)	1.539(5)	C(4A)-C(8A)-C(1)	118.1(3)
C(8)-O(8)	1.388(4)	C(8)-C(8A)-Cr(1)	130.5(3)
C(8)-C(8A)	1.422(5)	C(4A)-C(8A)-Cr(1)	73.5(2)
O(8)-C(81)	1.446(4)	C(1)-C(8A)-Cr(1)	67.70(19)
Cr(1')-C(1C')	1.826(5)	C(1C')-Cr(1')-C(1B')	87.25(18)
Cr(1')-C(1B')	1.835(4)	C(1C')-Cr(1')-C(1A')	87.56(17)
Cr(1')-C(1A')	1.843(4)	C(1B')-Cr(1')-C(1A')	88.13(16)
Cr(1')-C(1')	2.186(3)	C(1C')-Cr(1')-C(1')	88.96(16)
Cr(1')-C(3')	2.207(4)	C(1B')-Cr(1')-C(1')	127.02(15)
Cr(1')-C(4')	2.217(4)	C(1A')-Cr(1')-C(1')	144.45(15)
Cr(1')-C(2')	2.268(4)	C(1C')-Cr(1')-C(3')	148.34(16)
Cr(1')-C(8A')	2.279(3)	C(1B')-Cr(1')-C(3')	91.97(16)
Cr(1')-C(4A')	2.311(4)	C(1A')-Cr(1')-C(3')	124.07(16)
Cr(1')-Ar(1')	1.739(2)	C(1')-Cr(1')-C(3')	66.48(14)
C(1A')-O(1A')	1.163(4)	C(1C')-Cr(1')-C(4')	160.37(16)
C(1B')-O(1B')	1.154(4)	C(1B')-Cr(1')-C(4')	112.37(16)
C(1C')-O(1C')	1.166(5)	C(1A')-Cr(1')-C(4')	93.29(15)
C(1')-C(2')	1.409(5)	C(1')-Cr(1')-C(4')	78.97(14)
C(1')-C(8A')	1.436(5)	C(3')-Cr(1')-C(4')	36.56(12)
C(2')-C(3')	1.434(5)	C(1C')-Cr(1')-C(2')	111.42(16)
C(2')-Si(2')	1.894(4)	C(1B')-Cr(1')-C(2')	97.76(15)
Si(2')-C(27')	1.884(4)	C(1A')-Cr(1')-C(2')	160.28(16)
Si(2')-C(21')	1.886(4)	C(1')-Cr(1')-C(2')	36.83(12)
Si(2')-C(24')	1.893(4)	C(3')-Cr(1')-C(2')	37.36(13)
C(21')-C(22')	1.534(6)	C(4')-Cr(1')-C(2')	67.05(13)
C(21')-C(23')	1.541(6)	C(1C')-Cr(1')-C(8A')	94.85(16)

C(24')-C(26')	1.535(5)	C(1B')-Cr(1')-C(8A')	164.07(15)
C(24')-C(25')	1.557(5)	C(1A')-Cr(1')-C(8A')	107.72(14)
C(27')-C(29')	1.536(5)	C(1')-Cr(1')-C(8A')	37.46(12)
C(27')-C(28')	1.551(5)	C(3')-Cr(1')-C(8A')	77.96(13)
C(3')-C(4')	1.388(5)	C(4')-Cr(1')-C(8A')	66.19(13)
C(4')-C(4A')	1.438(5)	C(2')-Cr(1')-C(8A')	66.76(12)
C(4A')-C(8A')	1.417(5)	C(1C')-Cr(1')-C(4A')	123.70(16)
C(4A')-C(5')	1.426(5)	C(1B')-Cr(1')-C(4A')	148.31(16)
C(5')-C(6')	1.361(5)	C(1A')-Cr(1')-C(4A')	86.76(14)
C(5')-O(5')	1.385(4)	C(1')-Cr(1')-C(4A')	66.17(13)
O(5')-C(51')	1.457(4)	C(3')-Cr(1')-C(4A')	65.69(13)
C(51')-C(52')	1.480(5)	C(4')-Cr(1')-C(4A')	36.96(12)
C(6')-C(7')	1.437(5)	C(2')-Cr(1')-C(4A')	78.33(13)
C(6')-C(61')	1.522(5)	C(8A')-Cr(1')-C(4A')	35.96(12)
C(61')-C(62')	1.535(5)	O(1A')-C(1A')-Cr(1')	178.3(4)
C(7')-C(8')	1.371(5)	O(1B')-C(1B')-Cr(1')	177.9(4)
C(7')-C(71')	1.511(5)	O(1C')-C(1C')-Cr(1')	177.8(4)
C(71')-C(72')	1.539(5)	C(2')-C(1')-C(8A')	123.1(3)
C(8')-O(8')	1.380(4)	C(2')-C(1')-Cr(1')	74.8(2)
C(8')-C(8A')	1.433(5)	C(8A')-C(1')-Cr(1')	74.8(2)
O(8')-C(81')	1.454(4)	C(1')-C(2')-C(3')	115.7(3)
		C(1')-C(2')-Si(2')	120.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.24(16)	C(3')-C(2')-Si(2')	123.6(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	86.37(17)	C(1')-C(2')-Cr(1')	68.4(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)	89.23(17)	C(3')-C(2')-Cr(1')	69.0(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	140.99(15)	Si(2')-C(2')-Cr(1')	140.51(19)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	130.38(15)	C(27')-Si(2')-C(21')	108.6(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	88.64(15)	C(27')-Si(2')-C(24')	114.92(18)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	127.50(16)	C(21')-Si(2')-C(24')	108.95(19)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	89.96(16)	C(27')-Si(2')-C(2')	110.53(18)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	146.08(15)	C(21')-Si(2')-C(2')	104.12(17)
C(1)-Cr(1)-C(3)	66.60(13)	C(24')-Si(2')-C(2')	109.20(17)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	95.51(15)	C(22')-C(21')-C(23')	110.6(4)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	107.98(16)	C(22')-C(21')-Si(2')	114.6(3)

C(1B)-Cr(1)-C(4)	162.72(15)	C(23')-C(21')-Si(2')	111.4(3)
C(1)-Cr(1)-C(4)	79.08(14)	C(26')-C(24')-C(25')	109.2(3)
C(3)-Cr(1)-C(4)	36.51(12)	C(26')-C(24')-Si(2')	114.2(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	162.10(15)	C(25')-C(24')-Si(2')	113.5(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	99.42(15)	C(29')-C(27')-C(28')	110.6(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	109.73(14)	C(29')-C(27')-Si(2')	116.9(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)	36.75(12)	C(28')-C(27')-Si(2')	110.1(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)	37.27(12)	C(4')-C(3')-C(2')	122.8(4)
C(4)-Cr(1)-C(2)	66.78(13)	C(4')-C(3')-Cr(1')	72.1(2)
C(1A)-Cr(1)-C(8A)	104.71(15)	C(2')-C(3')-Cr(1')	73.6(2)
C(1C)-Cr(1)-C(8A)	166.09(15)	C(3')-C(4')-C(4A')	120.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(8A)	96.52(15)	C(3')-C(4')-Cr(1')	71.3(2)
C(1)-Cr(1)-C(8A)	37.65(12)	C(4A')-C(4')-Cr(1')	75.1(2)
C(3)-Cr(1)-C(8A)	78.20(13)	C(8A')-C(4A')-C(5')	118.4(3)
C(4)-Cr(1)-C(8A)	66.35(13)	C(8A')-C(4A')-C(4')	118.6(3)
C(2)-Cr(1)-C(8A)	66.72(12)	C(5')-C(4A')-C(4')	122.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	86.46(15)	C(8A')-C(4A')-Cr(1')	70.8(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	143.02(16)	C(5')-C(4A')-Cr(1')	132.1(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	126.82(15)	C(4')-C(4A')-Cr(1')	68.0(2)
C(1)-Cr(1)-C(4A)	66.15(13)	C(6')-C(5')-O(5')	120.7(3)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	65.23(13)	C(6')-C(5')-C(4A')	122.5(3)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	36.58(12)	O(5')-C(5')-C(4A')	116.8(3)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	77.67(12)	C(5')-O(5')-C(51')	113.9(3)
C(8A)-Cr(1)-C(4A)	36.13(12)	O(5')-C(51')-C(52')	108.6(3)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.6(4)	C(5')-C(6')-C(7')	119.6(3)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	179.3(4)	C(5')-C(6')-C(61')	119.3(3)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	178.8(4)	C(7')-C(6')-C(61')	121.1(3)
C(2)-C(1)-C(8A)	122.7(3)	C(6')-C(61')-C(62')	112.4(3)
C(2)-C(1)-Cr(1)	74.8(2)	C(8')-C(7')-C(6')	119.0(3)
C(8A)-C(1)-Cr(1)	74.6(2)	C(8')-C(7')-C(71')	119.9(3)
C(1)-C(2)-C(3)	116.4(3)	C(6')-C(7')-C(71')	121.1(3)
C(1)-C(2)-Si(2)	121.1(3)	C(7')-C(71')-C(72')	113.1(3)
C(3)-C(2)-Si(2)	121.6(3)	C(7')-C(8')-O(8')	121.1(3)
C(1)-C(2)-Cr(1)	68.4(2)	C(7')-C(8')-C(8A')	122.3(3)

C(3)-C(2)-Cr(1)	69.0(2)	O(8')-C(8')-C(8A')	116.4(3)
Si(2)-C(2)-Cr(1)	142.51(18)	C(8')-O(8')-C(81')	114.4(3)
C(21)-Si(2)-C(27)	110.02(17)	C(4A')-C(8A')-C(8')	118.2(3)
C(21)-Si(2)-C(24)	107.92(18)	C(4A')-C(8A')-C(1')	118.8(3)
C(27)-Si(2)-C(24)	115.35(17)	C(8')-C(8A')-C(1')	123.0(3)
C(21)-Si(2)-C(2)	103.34(16)	C(4A')-C(8A')-Cr(1')	73.2(2)
C(27)-Si(2)-C(2)	109.03(17)	C(8')-C(8A')-Cr(1')	130.1(3)
C(24)-Si(2)-C(2)	110.49(17)	C(1')-C(8A')-Cr(1')	67.73(19)
C(23)-C(21)-C(22)	110.3(3)		

Torsion angles [deg] for 24

C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	118(8)	C(1C')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	1(11)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	29(8)	C(1B')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	-87(11)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-55(9)	C(1')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	85(11)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-153(8)	C(3')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	-178(100)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-134(8)	C(4')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	161(11)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-126(8)	C(2')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	165(11)
C(8A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-67(8)	C(8A')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	95(11)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-99(8)	C(4A')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	125(11)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-21(38)	C(1C')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-49(10)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-109(38)	C(1A')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	38(10)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	121(38)	C(1')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-136(10)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	162(100)	C(3')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	162(10)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	76(38)	C(4')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	131(10)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	151(100)	C(2')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-161(10)
C(8A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	84(38)	C(8A')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-147(10)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	62(38)	C(4A')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	119(10)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	2(19)	C(1B')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	36(11)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	88(19)	C(1A')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	-52(11)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	176(100)	C(1')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	163(11)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-126(19)	C(3')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	126(11)

C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-93(19)	C(4')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	-145(10)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-162(100)	C(2')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	133(11)
C(8A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-157(100)	C(8A')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	-160(11)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-80(19)	C(4A')-Cr(1')-C(1C')-O(1C')	-136(11)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-150.9(3)	C(1C')-Cr(1')-C(1')-C(2')	-129.3(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	38.8(3)	C(1B')-Cr(1')-C(1')-C(2')	-43.5(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	126.6(2)	C(1A')-Cr(1')-C(1')-C(2')	146.3(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-29.6(2)	C(3')-Cr(1')-C(1')-C(2')	30.1(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-65.6(2)	C(4')-Cr(1')-C(1')-C(2')	66.3(2)
C(8A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-130.9(3)	C(8A')-Cr(1')-C(1')-C(2')	131.3(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-101.6(2)	C(4A')-Cr(1')-C(1')-C(2')	102.8(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-20.0(4)	C(1C')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	99.4(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	169.6(2)	C(1B')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	-174.9(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-102.5(2)	C(1A')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	15.0(4)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	101.3(2)	C(3')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	-101.2(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	65.3(2)	C(4')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	-65.1(2)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	130.9(3)	C(2')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	-131.3(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	29.2(2)	C(4A')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	-28.6(2)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	-8.8(5)	C(8A')-C(1')-C(2')-C(3')	8.1(5)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	51.2(3)	Cr(1')-C(1')-C(2')-C(3')	-51.8(3)
C(8A)-C(1)-C(2)-Si(2)	160.7(3)	C(8A')-C(1')-C(2')-Si(2')	-163.2(3)
Cr(1)-C(1)-C(2)-Si(2)	-139.3(3)	Cr(1')-C(1')-C(2')-Si(2')	136.9(3)
C(8A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-60.0(3)	C(8A')-C(1')-C(2')-Cr(1')	59.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	94.5(5)	C(1C')-Cr(1')-C(2')-C(1')	56.2(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-151.1(2)	C(1B')-Cr(1')-C(2')-C(1')	146.3(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-58.5(2)	C(1A')-Cr(1')-C(2')-C(1')	-107.3(5)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	131.6(3)	C(3')-Cr(1')-C(2')-C(1')	-130.7(3)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	103.3(2)	C(4')-Cr(1')-C(2')-C(1')	-102.6(2)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	30.2(2)	C(8A')-Cr(1')-C(2')-C(1')	-29.8(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	66.5(2)	C(4A')-Cr(1')-C(2')-C(1')	-65.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-37.0(6)	C(1C')-Cr(1')-C(2')-C(3')	-173.1(2)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	77.3(2)	C(1B')-Cr(1')-C(2')-C(3')	-83.0(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	169.9(2)	C(1A')-Cr(1')-C(2')-C(3')	23.4(5)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-131.6(3)	C(1')-Cr(1')-C(2')-C(3')	130.7(3)

C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-28.3(2)	C(4')-Cr(1')-C(2')-C(3')	28.0(2)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-101.4(2)	C(8A')-Cr(1')-C(2')-C(3')	100.9(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-65.1(2)	C(4A')-Cr(1')-C(2')-C(3')	65.0(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-Si(2)	-152.0(4)	C(1C')-Cr(1')-C(2')-Si(2')	-55.4(4)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-Si(2)	-37.6(4)	C(1B')-Cr(1')-C(2')-Si(2')	34.7(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-Si(2)	55.0(4)	C(1A')-Cr(1')-C(2')-Si(2')	141.1(4)
C(1)-Cr(1)-C(2)-Si(2)	113.5(4)	C(1')-Cr(1')-C(2')-Si(2')	-111.6(4)
C(3)-Cr(1)-C(2)-Si(2)	-114.9(4)	C(3')-Cr(1')-C(2')-Si(2')	117.7(4)
C(4)-Cr(1)-C(2)-Si(2)	-143.2(4)	C(4')-Cr(1')-C(2')-Si(2')	145.7(3)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-Si(2)	143.7(4)	C(8A')-Cr(1')-C(2')-Si(2')	-141.4(4)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-Si(2)	180.0(3)	C(4A')-Cr(1')-C(2')-Si(2')	-177.2(3)
C(1)-C(2)-Si(2)-C(21)	-84.2(3)	C(1')-C(2')-Si(2')-C(27')	-42.7(3)
C(3)-C(2)-Si(2)-C(21)	84.7(3)	C(3')-C(2')-Si(2')-C(27')	146.7(3)
Cr(1)-C(2)-Si(2)-C(21)	-178.9(3)	Cr(1')-C(2')-Si(2')-C(27')	49.3(4)
C(1)-C(2)-Si(2)-C(27)	32.8(3)	C(1')-C(2')-Si(2')-C(21')	73.7(3)
C(3)-C(2)-Si(2)-C(27)	-158.3(3)	C(3')-C(2')-Si(2')-C(21')	-96.9(3)
Cr(1)-C(2)-Si(2)-C(27)	-61.9(3)	Cr(1')-C(2')-Si(2')-C(21')	165.7(3)
C(1)-C(2)-Si(2)-C(24)	160.5(3)	C(1')-C(2')-Si(2')-C(24')	-170.0(3)
C(3)-C(2)-Si(2)-C(24)	-30.5(3)	C(3')-C(2')-Si(2')-C(24')	19.3(4)
Cr(1)-C(2)-Si(2)-C(24)	65.8(4)	Cr(1')-C(2')-Si(2')-C(24')	-78.0(3)
C(27)-Si(2)-C(21)-C(23)	-48.8(3)	C(27')-Si(2')-C(21')-C(22')	47.0(4)
C(24)-Si(2)-C(21)-C(23)	-175.4(3)	C(24')-Si(2')-C(21')-C(22')	172.8(3)
C(2)-Si(2)-C(21)-C(23)	67.5(3)	C(2')-Si(2')-C(21')-C(22')	-70.8(4)
C(27)-Si(2)-C(21)-C(22)	-175.0(3)	C(27')-Si(2')-C(21')-C(23')	173.5(3)
C(24)-Si(2)-C(21)-C(22)	58.4(3)	C(24')-Si(2')-C(21')-C(23')	-60.6(3)
C(2)-Si(2)-C(21)-C(22)	-58.7(3)	C(2')-Si(2')-C(21')-C(23')	55.8(3)
C(21)-Si(2)-C(24)-C(25)	166.5(3)	C(27')-Si(2')-C(24')-C(26')	-41.9(3)
C(27)-Si(2)-C(24)-C(25)	43.0(3)	C(21')-Si(2')-C(24')-C(26')	-163.9(3)
C(2)-Si(2)-C(24)-C(25)	-81.2(3)	C(2')-Si(2')-C(24')-C(26')	83.0(3)
C(21)-Si(2)-C(24)-C(26)	41.1(3)	C(27')-Si(2')-C(24')-C(25')	84.1(3)
C(27)-Si(2)-C(24)-C(26)	-82.4(3)	C(21')-Si(2')-C(24')-C(25')	-37.9(3)
C(2)-Si(2)-C(24)-C(26)	153.4(3)	C(2')-Si(2')-C(24')-C(25')	-151.1(3)
C(21)-Si(2)-C(27)-C(29)	172.9(3)	C(21')-Si(2')-C(27')-C(29')	-170.5(3)
C(24)-Si(2)-C(27)-C(29)	-64.7(3)	C(24')-Si(2')-C(27')-C(29')	67.2(3)

C(2)-Si(2)-C(27)-C(29)	60.3(3)	C(2')-Si(2')-C(27')-C(29')	-56.9(3)
C(21)-Si(2)-C(27)-C(28)	-60.1(3)	C(21')-Si(2')-C(27')-C(28')	62.1(3)
C(24)-Si(2)-C(27)-C(28)	62.3(3)	C(24')-Si(2')-C(27')-C(28')	-60.2(3)
C(2)-Si(2)-C(27)-C(28)	-172.7(2)	C(2')-Si(2')-C(27')-C(28')	175.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	5.2(5)	C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	-3.8(5)
Si(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-164.2(3)	Si(2')-C(2')-C(3')-C(4')	167.2(3)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	56.2(3)	Cr(1')-C(2')-C(3')-C(4')	-55.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-50.9(3)	C(1')-C(2')-C(3')-Cr(1')	51.5(3)
Si(2)-C(2)-C(3)-Cr(1)	139.6(2)	Si(2')-C(2')-C(3')-Cr(1')	-137.5(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	33.6(3)	C(1C')-Cr(1')-C(3')-C(4')	145.7(3)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	121.3(2)	C(1B')-Cr(1')-C(3')-C(4')	-126.4(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-150.1(3)	C(1A')-Cr(1')-C(3')-C(4')	-37.3(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-103.7(2)	C(1')-Cr(1')-C(3')-C(4')	103.7(2)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-132.9(3)	C(2')-Cr(1')-C(3')-C(4')	133.4(3)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-66.0(2)	C(8A')-Cr(1')-C(3')-C(4')	66.1(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-30.3(2)	C(4A')-Cr(1')-C(3')-C(4')	30.4(2)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	166.5(2)	C(1C')-Cr(1')-C(3')-C(2')	12.3(4)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-105.7(2)	C(1B')-Cr(1')-C(3')-C(2')	100.2(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-17.2(4)	C(1A')-Cr(1')-C(3')-C(2')	-170.7(2)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	29.18(19)	C(1')-Cr(1')-C(3')-C(2')	-29.7(2)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	132.9(3)	C(4')-Cr(1')-C(3')-C(2')	-133.4(3)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	66.9(2)	C(8A')-Cr(1')-C(3')-C(2')	-67.3(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	102.6(2)	C(4A')-Cr(1')-C(3')-C(2')	-103.0(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	2.5(5)	C(2')-C(3')-C(4')-C(4A')	-3.1(5)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	59.1(3)	Cr(1')-C(3')-C(4')-C(4A')	-59.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-56.7(3)	C(2')-C(3')-C(4')-Cr(1')	56.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-153.8(2)	C(1C')-Cr(1')-C(4')-C(3')	-118.2(5)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-63.9(2)	C(1B')-Cr(1')-C(4')-C(3')	60.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	110.7(5)	C(1A')-Cr(1')-C(4')-C(3')	149.8(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	65.2(2)	C(1')-Cr(1')-C(4')-C(3')	-65.2(2)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	28.8(2)	C(2')-Cr(1')-C(4')-C(3')	-28.6(2)
C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	102.5(2)	C(8A')-Cr(1')-C(4')-C(3')	-102.2(2)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	129.7(3)	C(4A')-Cr(1')-C(4')-C(3')	-130.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	76.5(2)	C(1C')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	11.8(5)

C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	166.4(2)	C(1B')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	-169.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-19.0(6)	C(1A')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	-80.2(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-64.5(2)	C(1')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	64.8(2)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-129.7(3)	C(3')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	130.0(3)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-100.8(2)	C(2')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	101.4(2)
C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-27.20(19)	C(8A')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	27.74(19)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-6.8(5)	C(3')-C(4')-C(4A')-C(8A')	6.0(5)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(8A)	50.2(3)	Cr(1')-C(4')-C(4A')-C(8A')	-51.3(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	175.5(3)	C(3')-C(4')-C(4A')-C(5')	-175.8(3)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	-127.5(3)	Cr(1')-C(4')-C(4A')-C(5')	126.9(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-57.0(3)	C(3')-C(4')-C(4A')-Cr(1')	57.3(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	121.1(2)	C(1C')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	-41.8(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-156.6(3)	C(1B')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	152.2(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	38.3(3)	C(1A')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	-126.7(2)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-30.4(2)	C(1')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	29.7(2)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-104.5(2)	C(3')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	103.5(2)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-134.8(3)	C(4')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	133.5(3)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-67.2(2)	C(2')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	66.3(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-104.2(2)	C(1C')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	69.7(4)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-21.8(3)	C(1B')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	-96.4(4)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	173.1(2)	C(1A')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	-15.2(4)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	104.4(2)	C(1')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	141.1(4)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	30.3(2)	C(3')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	-145.1(4)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	67.5(2)	C(4')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	-115.1(4)
C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	134.8(3)	C(2')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	177.7(4)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	10.3(4)	C(8A')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	111.4(4)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	92.7(4)	C(1C')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	-175.3(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-72.5(4)	C(1B')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	18.7(4)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-141.1(4)	C(1A')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	99.8(2)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	144.8(4)	C(1')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	-103.8(2)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	114.5(4)	C(3')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	-30.1(2)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-178.0(4)	C(2')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	-67.2(2)
C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-110.8(4)	C(8A')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	-133.5(3)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	0.3(5)	C(8A')-C(4A')-C(5')-C(6')	0.7(5)

C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	178.0(3)	C(4')-C(4A')-C(5')-C(6')	-177.5(3)
Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	88.9(4)	Cr(1')-C(4A')-C(5')-C(6')	-88.5(4)
C(8A)-C(4A)-C(5)-O(5)	-176.1(3)	C(8A')-C(4A')-C(5')-O(5')	177.8(3)
C(4)-C(4A)-C(5)-O(5)	1.6(5)	C(4')-C(4A')-C(5')-O(5')	-0.4(5)
Cr(1)-C(4A)-C(5)-O(5)	-87.6(4)	Cr(1')-C(4A')-C(5')-O(5')	88.6(4)
C(6)-C(5)-O(5)-C(51)	99.8(4)	C(6')-C(5')-O(5')-C(51')	-101.6(4)
C(4A)-C(5)-O(5)-C(51)	-83.7(4)	C(4A')-C(5')-O(5')-C(51')	81.2(4)
C(5)-O(5)-C(51)-C(52)	158.1(3)	C(5')-O(5')-C(51')-C(52')	-171.4(3)
O(5)-C(5)-C(6)-C(7)	175.4(3)	O(5')-C(5')-C(6')-C(7')	-176.7(3)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.9(5)	C(4A')-C(5')-C(6')-C(7')	0.4(5)
O(5)-C(5)-C(6)-C(61)	0.1(5)	O(5')-C(5')-C(6')-C(61')	2.3(5)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(61)	-176.2(3)	C(4A')-C(5')-C(6')-C(61')	179.3(3)
C(5)-C(6)-C(61)-C(62)	85.2(4)	C(5')-C(6')-C(61')-C(62')	-86.8(4)
C(7)-C(6)-C(61)-C(62)	-90.2(4)	C(7')-C(6')-C(61')-C(62')	92.2(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.2(5)	C(5')-C(6')-C(7')-C(8')	-0.7(5)
C(61)-C(6)-C(7)-C(8)	175.6(3)	C(61')-C(6')-C(7')-C(8')	-179.6(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(71)	179.8(3)	C(5')-C(6')-C(7')-C(71')	178.6(3)
C(61)-C(6)-C(7)-C(71)	-4.7(5)	C(61')-C(6')-C(7')-C(71')	-0.3(5)
C(8)-C(7)-C(71)-C(72)	99.5(4)	C(8')-C(7')-C(71')-C(72')	-97.7(4)
C(6)-C(7)-C(71)-C(72)	-80.1(4)	C(6')-C(7')-C(71')-C(72')	83.0(4)
C(6)-C(7)-C(8)-O(8)	-174.0(3)	C(6')-C(7')-C(8')-O(8')	175.2(3)
C(71)-C(7)-C(8)-O(8)	6.4(5)	C(71')-C(7')-C(8')-O(8')	-4.1(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	1.1(5)	C(6')-C(7')-C(8')-C(8A')	0.0(5)
C(71)-C(7)-C(8)-C(8A)	-178.5(3)	C(71')-C(7')-C(8')-C(8A')	-179.3(3)
C(7)-C(8)-O(8)-C(81)	-97.9(4)	C(7')-C(8')-O(8')-C(81')	95.8(4)
C(8A)-C(8)-O(8)-C(81)	86.7(4)	C(8A')-C(8')-O(8')-C(81')	-88.7(4)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-1.7(5)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(8')	-1.3(5)
O(8)-C(8)-C(8A)-C(4A)	173.6(3)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(8')	176.9(3)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	178.1(3)	Cr(1')-C(4A')-C(8A')-C(8')	127.0(3)
O(8)-C(8)-C(8A)-C(1)	-6.6(5)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(1')	179.9(3)
C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	-94.2(4)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(1')	-1.9(5)
O(8)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	81.1(4)	Cr(1')-C(4A')-C(8A')-C(1')	-51.9(3)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-176.8(3)	C(5')-C(4A')-C(8A')-Cr(1')	-128.3(3)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	1.0(5)	C(4')-C(4A')-C(8A')-Cr(1')	50.0(3)

Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-127.6(3)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(4A')	1.0(5)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	3.4(5)	O(8')-C(8')-C(8A')-C(4A')	-174.4(3)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-178.8(3)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(1')	179.8(3)
Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(1)	52.6(3)	O(8')-C(8')-C(8A')-C(1')	4.3(5)
C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	-49.2(3)	C(7')-C(8')-C(8A')-Cr(1')	92.4(4)
C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	128.6(3)	O(8')-C(8')-C(8A')-Cr(1')	-83.1(4)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	-175.2(3)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(4A')	-5.4(5)
Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	124.8(3)	Cr(1')-C(1')-C(8A')-C(4A')	54.5(3)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	4.6(5)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(8')	175.8(3)
Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-55.4(3)	Cr(1')-C(1')-C(8A')-C(8')	-124.3(3)
C(2)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	60.1(3)	C(2')-C(1')-C(8A')-Cr(1')	-59.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	51.9(4)	C(1C')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	146.2(2)
C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-150.0(6)	C(1B')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	-116.8(6)
C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-36.1(4)	C(1A')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	57.2(2)
C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-115.3(4)	C(1')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	-131.9(3)
C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	177.9(4)	C(3')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	-65.0(2)
C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	141.5(4)	C(4')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	-28.5(2)
C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-144.8(4)	C(2')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	-102.5(2)
C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	114.0(4)	C(1C')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	33.2(4)
C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-62.1(2)	C(1B')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	130.2(6)
C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	96.0(7)	C(1A')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	-55.8(4)
C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-150.0(2)	C(1')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	115.1(4)
C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	130.8(3)	C(3')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	-178.0(4)
C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	63.9(2)	C(4')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	-141.5(4)
C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	27.5(2)	C(2')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	144.4(4)
C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	101.3(2)	C(4A')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	-113.0(4)
C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	167.1(2)	C(1C')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	-81.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-34.7(7)	C(1B')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	15.1(7)
C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	79.2(2)	C(1A')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	-170.9(2)
C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-66.8(2)	C(3')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	66.9(2)
C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-103.2(2)	C(4')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	103.4(2)
C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-29.5(2)	C(2')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	29.3(2)
C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-130.8(3)	C(4A')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	131.9(3)

Hydrogen bonds for 24 [\AA and $^\circ$]

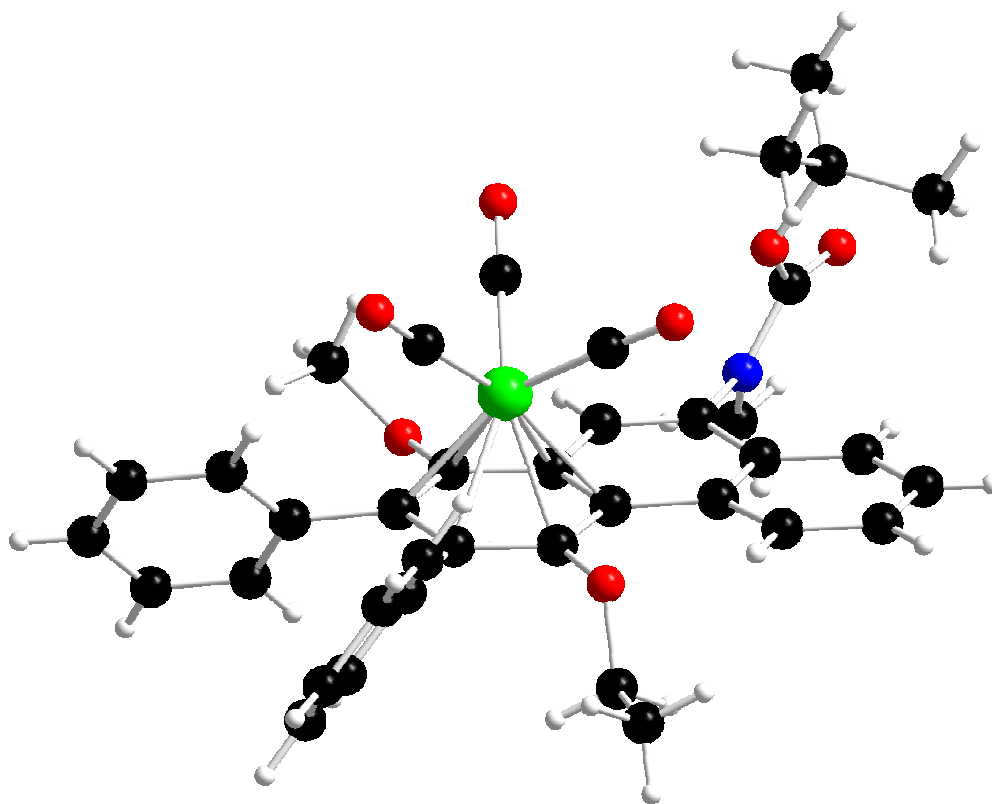
D-H...A	$d_{\text{D-H}}$	$d_{\text{H...A}}$	$d_{\text{D...A}}$	\angle_{DHA}
C(28')-H(28E)...O(1A)#1	0.98	2.41	3.156(5)	133.0
C(71')-H(71C)...O(1A)#2	0.99	2.59	3.369(5)	135.9
C(81)-H(81B)...O(1B)#3	0.98	2.58	3.310(5)	131.4
C(71)-H(71B)...O(1A')#4	0.99	2.58	3.339(5)	133.6
C(3')-H(3')...O(1B')#5	0.95	2.57	3.435(5)	152.0
C(3)-H(3)...O(1C')#6	0.95	2.35	3.170(5)	144.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ #2 $x-1, y, z$ #3 $-x+1, -y+1, -z$

#4 $x+1, y, z$ #5 $-x, -y+2, -z$ #6 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

1.9. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(*N*-tert.-butyloxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-1-methoxy-2,3-diphenylphenanthren]chrom(0) (28)



Crystal data and structure refinement for 28

Empirical formula	C ₃₈ H ₃₅ CrNO ₇
Formula weight	669.67
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 9.9440(5) Å α = 63.930(2)° b = 13.3015(5) Å β = 84.586(2)° c = 14.1751(9) Å γ = 74.106(3)°
Volume	1619.06(14) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.374 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.406 mm ⁻¹
F(000)	700

Crystal size	0.25 x 0.10 x 0.10 mm
Diffractionmeter	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.91° to 25.02°
Limiting indices	$-10 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 14$
Reflections collected / unique	11659 / 5499 [$R_{\text{int}} = 0.0513$]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	96.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5499 / 0 / 425
Goodness-of-fit on F^2	0.958
Final R indices [$I > 2\sigma_I$]	$R1 = 0.0538, wR2 = 0.1177$
R indices (all data)	$R1 = 0.0970, wR2 = 0.1305$
Largest diff. peak and hole	0.418 and -0.437 e. Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² $\times 10^3$) for 28. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cr(1)	3456(1)	3575(1)	3158(1)	26(1)
C(1A)	1557(4)	3896(3)	3335(3)	32(1)
O(1A)	363(3)	4127(2)	3458(2)	42(1)
C(1B)	3443(3)	2055(3)	3589(3)	30(1)
O(1B)	3379(2)	1111(2)	3869(2)	40(1)
C(1C)	3136(4)	3851(3)	1796(3)	36(1)
O(1C)	2941(3)	4034(3)	937(2)	54(1)
C(1)	5422(3)	4170(3)	2696(3)	24(1)
O(1)	6252(2)	4336(2)	1829(2)	29(1)
C(11)	6546(4)	3512(3)	1378(3)	37(1)
C(2)	5737(3)	3164(3)	3644(3)	22(1)
C(21)	7036(3)	2228(3)	3752(3)	24(1)
C(22)	8319(3)	2503(3)	3629(3)	26(1)
C(23)	9545(4)	1690(3)	3673(3)	31(1)

C(24)	9526(4)	596(3)	3823(3)	32(1)
C(25)	8263(4)	311(3)	3971(3)	30(1)
C(26)	7026(3)	1112(3)	3939(3)	27(1)
C(3)	4848(3)	3113(3)	4516(3)	22(1)
C(31)	5146(3)	2090(3)	5567(3)	23(1)
C(32)	4134(3)	1484(3)	6064(3)	27(1)
C(33)	4387(4)	587(3)	7054(3)	29(1)
C(34)	5642(4)	257(3)	7578(3)	31(1)
C(35)	6658(4)	845(3)	7095(3)	32(1)
C(36)	6419(3)	1746(3)	6106(3)	26(1)
C(4)	3724(3)	4077(3)	4415(3)	22(1)
O(4)	2944(2)	3980(2)	5283(2)	23(1)
C(41)	3534(4)	4261(3)	6004(3)	29(1)
C(42)	2834(4)	3791(3)	7032(3)	37(1)
C(4A)	3398(3)	5127(3)	3442(3)	24(1)
C(4B)	2205(3)	6146(3)	3269(3)	24(1)
C(5)	1216(3)	6205(3)	4040(3)	29(1)
C(6)	146(4)	7196(3)	3844(3)	33(1)
C(7)	-3(4)	8160(3)	2874(3)	31(1)
C(8)	916(3)	8110(3)	2105(3)	29(1)
C(8A)	2018(3)	7119(3)	2265(3)	24(1)
C(9)	2919(3)	7070(3)	1425(3)	25(1)
N(9)	2657(3)	8032(2)	413(2)	29(1)
C(91)	3633(4)	8755(3)	24(3)	44(1)
C(92)	1502(4)	8273(3)	-198(3)	30(1)
O(91)	1131(3)	9136(2)	-998(2)	41(1)
O(92)	914(2)	7372(2)	257(2)	32(1)
C(93)	-515(4)	7467(3)	-60(3)	36(1)
C(94)	-563(4)	7657(4)	-1186(3)	49(1)
C(95)	-703(4)	6284(3)	693(3)	45(1)
C(96)	-1548(4)	8424(4)	142(4)	53(1)
C(10)	4000(3)	6144(3)	1576(3)	24(1)
C(10A)	4291(3)	5149(3)	2585(3)	23(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 28

Cr(1)-C(1A)	1.836(4)	C(3)-Cr(1)-C(2)	37.10(12)
Cr(1)-C(1B)	1.840(4)	C(1)-Cr(1)-C(2)	36.08(12)
Cr(1)-C(1C)	1.842(4)	C(10A)-Cr(1)-C(2)	66.27(11)
Cr(1)-C(4)	2.220(3)	C(4A)-Cr(1)-C(2)	79.69(11)
Cr(1)-C(3)	2.235(3)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.6(3)
Cr(1)-C(1)	2.243(3)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	177.2(3)
Cr(1)-C(10A)	2.251(3)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	179.3(3)
Cr(1)-C(4A)	2.256(3)	O(1)-C(1)-C(2)	122.8(3)
Cr(1)-C(2)	2.282(3)	O(1)-C(1)-C(10A)	114.6(3)
Cr(1)-Z(Ar)	1.737(2)	C(2)-C(1)-C(10A)	122.3(3)
C(1A)-O(1A)	1.159(4)	O(1)-C(1)-Cr(1)	133.1(2)
C(1B)-O(1B)	1.157(4)	C(2)-C(1)-Cr(1)	73.45(17)
C(1C)-O(1C)	1.157(4)	C(10A)-C(1)-Cr(1)	71.77(16)
C(1)-O(1)	1.382(4)	C(1)-O(1)-C(11)	120.0(2)
C(1)-C(2)	1.402(5)	C(1)-C(2)-C(3)	118.1(3)
C(1)-C(10A)	1.427(5)	C(1)-C(2)-C(21)	119.8(3)
O(1)-C(11)	1.448(4)	C(3)-C(2)-C(21)	121.9(3)
C(2)-C(3)	1.437(5)	C(1)-C(2)-Cr(1)	70.47(18)
C(2)-C(21)	1.493(5)	C(3)-C(2)-Cr(1)	69.69(18)
C(21)-C(26)	1.392(4)	C(21)-C(2)-Cr(1)	136.0(2)
C(21)-C(22)	1.397(4)	C(26)-C(21)-C(22)	118.7(3)
C(22)-C(23)	1.375(5)	C(26)-C(21)-C(2)	123.3(3)
C(23)-C(24)	1.381(5)	C(22)-C(21)-C(2)	118.0(3)
C(24)-C(25)	1.381(4)	C(23)-C(22)-C(21)	120.4(3)
C(25)-C(26)	1.378(5)	C(22)-C(23)-C(24)	120.7(3)
C(3)-C(4)	1.414(5)	C(23)-C(24)-C(25)	119.1(3)
C(3)-C(31)	1.496(5)	C(26)-C(25)-C(24)	121.0(3)
C(31)-C(36)	1.398(5)	C(25)-C(26)-C(21)	120.1(3)
C(31)-C(32)	1.404(4)	C(4)-C(3)-C(2)	120.0(3)
C(32)-C(33)	1.374(5)	C(4)-C(3)-C(31)	118.3(3)
C(33)-C(34)	1.375(5)	C(2)-C(3)-C(31)	121.5(3)

C(34)-C(35)	1.390(5)	C(4)-C(3)-Cr(1)	70.90(19)
C(35)-C(36)	1.374(5)	C(2)-C(3)-Cr(1)	73.22(19)
C(4)-O(4)	1.367(4)	C(31)-C(3)-Cr(1)	132.1(2)
C(4)-C(4A)	1.450(5)	C(36)-C(31)-C(32)	118.0(3)
O(4)-C(41)	1.448(4)	C(36)-C(31)-C(3)	120.8(3)
C(41)-C(42)	1.498(5)	C(32)-C(31)-C(3)	121.1(3)
C(4A)-C(10A)	1.430(5)	C(33)-C(32)-C(31)	120.8(3)
C(4A)-C(4B)	1.478(5)	C(32)-C(33)-C(34)	120.7(3)
C(4B)-C(5)	1.413(5)	C(33)-C(34)-C(35)	119.2(3)
C(4B)-C(8A)	1.426(5)	C(36)-C(35)-C(34)	120.8(3)
C(5)-C(6)	1.382(5)	C(35)-C(36)-C(31)	120.6(3)
C(6)-C(7)	1.394(5)	O(4)-C(4)-C(3)	116.9(3)
C(7)-C(8)	1.367(5)	O(4)-C(4)-C(4A)	120.8(3)
C(8)-C(8A)	1.408(5)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.3(3)
C(8A)-C(9)	1.435(5)	O(4)-C(4)-Cr(1)	128.98(19)
C(9)-C(10)	1.344(5)	C(3)-C(4)-Cr(1)	72.08(19)
C(9)-N(9)	1.428(4)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	72.48(19)
N(9)-C(92)	1.384(5)	C(4)-O(4)-C(41)	113.6(2)
N(9)-C(91)	1.455(4)	O(4)-C(41)-C(42)	107.3(3)
C(92)-O(91)	1.201(4)	C(10A)-C(4A)-C(4)	116.5(3)
C(92)-O(92)	1.351(4)	C(10A)-C(4A)-C(4B)	118.4(3)
O(92)-C(93)	1.487(4)	C(4)-C(4A)-C(4B)	125.1(3)
C(93)-C(94)	1.506(5)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)	71.30(18)
C(93)-C(95)	1.516(5)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	69.73(17)
C(93)-C(96)	1.519(6)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)	127.9(2)
C(10)-C(10A)	1.444(5)	C(5)-C(4B)-C(8A)	117.7(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	87.66(14)	C(5)-C(4B)-C(4A)	123.6(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.98(17)	C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.6(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	89.07(17)	C(6)-C(5)-C(4B)	121.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	89.86(14)	C(5)-C(6)-C(7)	121.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	116.27(15)	C(8)-C(7)-C(6)	119.0(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	154.57(14)	C(7)-C(8)-C(8A)	122.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	118.09(15)	C(8)-C(8A)-C(4B)	119.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	92.25(14)	C(8)-C(8A)-C(9)	120.8(3)

C(1C)-Cr(1)-C(3)	152.93(14)	C(4B)-C(8A)-C(9)	120.2(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)	37.02(12)	C(10)-C(9)-N(9)	119.7(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	150.08(14)	C(10)-C(9)-C(8A)	121.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	122.25(14)	N(9)-C(9)-C(8A)	118.9(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	90.71(14)	C(92)-N(9)-C(9)	120.9(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)	77.93(12)	C(92)-N(9)-C(91)	120.2(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)	65.88(12)	C(9)-N(9)-C(91)	119.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	113.06(13)	O(91)-C(92)-O(92)	127.7(3)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	159.28(13)	O(91)-C(92)-N(9)	124.3(3)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)	90.81(14)	O(92)-C(92)-N(9)	108.0(3)
C(4)-Cr(1)-C(10A)	66.40(12)	C(92)-O(92)-C(93)	121.4(3)
C(3)-Cr(1)-C(10A)	78.66(12)	O(92)-C(93)-C(94)	110.8(3)
C(1)-Cr(1)-C(10A)	37.03(12)	O(92)-C(93)-C(95)	101.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	86.58(13)	C(94)-C(93)-C(95)	111.6(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	153.35(15)	O(92)-C(93)-C(96)	108.9(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	116.80(15)	C(94)-C(93)-C(96)	112.7(3)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	37.79(12)	C(95)-C(93)-C(96)	111.3(3)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	67.89(12)	C(9)-C(10)-C(10A)	121.4(3)
C(1)-Cr(1)-C(4A)	66.99(12)	C(1)-C(10A)-C(4A)	120.8(3)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)	36.98(12)	C(1)-C(10A)-C(10)	119.3(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	154.98(15)	C(4A)-C(10A)-C(10)	119.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	95.27(13)	C(1)-C(10A)-Cr(1)	71.20(16)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	115.86(14)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)	71.72(17)
C(4)-Cr(1)-C(2)	66.54(12)	C(10)-C(10A)-Cr(1)	126.9(2)

Torsion angles [°] for 28

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	144(9)	Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	125.3(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-126(9)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	1.7(4)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	28(9)	C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	177.0(3)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	53(9)	Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-54.7(3)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-37(9)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	56.4(2)

C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-36(9)	C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-128.3(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-10(9)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	31.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	47(9)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-56.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-7(7)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	118.6(4)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-96(7)	C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-110.5(4)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	82(7)	C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-176.3(3)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	112(7)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	146.6(3)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	174(7)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	115.8(4)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	175(7)	C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-140.2(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	71(7)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	141.75(19)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	149(7)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	54.4(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	114(36)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-130.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-159(36)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-65.77(18)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	26(36)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-102.88(19)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-65(36)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-133.7(2)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-36(36)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-29.69(17)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	1(36)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-84.59(19)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	28(36)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-171.92(18)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-63(36)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	2.7(4)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-105.8(4)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	133.7(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	72.7(4)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	67.88(18)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-16.6(3)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	30.77(17)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-173.7(3)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	103.97(18)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	149.3(3)	C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	84.4(3)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-107.0(4)	C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	-95.7(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-135.6(3)	Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	172.5(2)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	119.7(4)	C(4)-O(4)-C(41)-C(42)	-163.6(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	134.4(3)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(10A)	179.0(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-47.0(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-1.1(4)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-136.4(2)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-55.5(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	66.6(2)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-2.7(5)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	29.58(19)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	177.2(3)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	133.2(3)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	122.7(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	104.6(2)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-125.4(3)

C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	1.2(4)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	54.5(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	179.8(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-137.0(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	90.4(2)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	145.1(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-66.7(2)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-49.9(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-103.6(2)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	128.8(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-28.6(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	100.8(2)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-133.2(3)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	28.61(19)
C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	57.3(4)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	64.0(2)
C(10A)-C(1)-O(1)-C(11)	-128.3(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	94.2(2)
Cr(1)-C(1)-O(1)-C(11)	-40.7(5)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	16.3(4)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	176.3(3)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-178.69(19)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	2.4(4)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-28.04(17)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-52.6(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-100.2(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	1.5(5)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-128.8(3)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(21)	-172.4(3)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-64.80(18)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	132.6(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-25.1(3)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-131.1(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-102.9(4)
C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	55.0(3)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	62.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-122.6(3)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-119.3(4)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	141.6(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-147.3(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	50.1(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	140.6(3)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-102.0(2)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	111.9(4)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-131.7(3)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	175.9(3)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-28.65(19)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	177.1(3)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-64.8(2)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-1.2(5)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	9.0(4)	Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	89.4(4)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-86.8(2)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-1.7(4)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-178.3(2)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-179.9(3)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	29.63(17)	Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-89.4(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	131.7(3)	C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-3.3(5)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	103.0(2)	C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	178.0(3)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	66.81(18)	C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	1.0(5)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	124.3(4)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.1(5)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	28.5(4)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-0.7(5)

C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-63.0(4)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-1.6(5)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	144.9(4)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	176.7(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	115.3(4)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	3.6(4)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-113.0(4)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-177.6(3)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-141.7(4)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-174.8(3)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-177.9(4)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	4.1(4)
C(1)-C(2)-C(21)-C(26)	-117.8(4)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	177.9(3)
C(3)-C(2)-C(21)-C(26)	67.7(5)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	-3.8(5)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(26)	-25.5(5)	C(8)-C(8A)-C(9)-N(9)	-1.8(4)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	60.4(4)	C(4B)-C(8A)-C(9)-N(9)	176.5(3)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	-114.2(3)	C(10)-C(9)-N(9)-C(92)	110.0(4)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	152.6(3)	C(8A)-C(9)-N(9)-C(92)	-70.4(4)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	1.2(5)	C(10)-C(9)-N(9)-C(91)	-69.6(4)
C(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-177.0(3)	C(8A)-C(9)-N(9)-C(91)	110.1(4)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.9(5)	C(9)-N(9)-C(92)-O(91)	171.1(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-2.5(6)	C(91)-N(9)-C(92)-O(91)	-9.3(6)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	1.9(6)	C(9)-N(9)-C(92)-O(92)	-9.9(4)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0.2(6)	C(91)-N(9)-C(92)-O(92)	169.6(3)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-1.8(5)	O(91)-C(92)-O(92)-C(93)	-15.1(5)
C(2)-C(21)-C(26)-C(25)	176.4(3)	N(9)-C(92)-O(92)-C(93)	166.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.3(4)	C(92)-O(92)-C(93)-C(94)	64.1(4)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	172.3(3)	C(92)-O(92)-C(93)-C(95)	-177.6(3)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-55.3(2)	C(92)-O(92)-C(93)-C(96)	-60.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-177.5(3)	N(9)-C(9)-C(10)-C(10A)	-179.4(3)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	-2.8(4)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	1.0(5)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	129.6(3)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-176.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	53.0(3)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-1.8(4)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-132.4(3)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	54.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-44.6(2)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	7.5(4)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-133.12(19)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-178.1(3)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	134.5(3)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-122.4(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	102.30(19)	O(1)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	129.9(3)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	65.66(18)	C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-55.7(3)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	28.59(16)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	1.0(4)

C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	131.1(3)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-177.4(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-175.69(18)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-53.7(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	95.76(19)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	177.3(3)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	3.4(4)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-1.0(4)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-131.1(3)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	122.6(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-28.82(17)	C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	54.8(2)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-65.46(18)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-123.6(3)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-102.53(19)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	177.8(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	66.8(3)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	1.5(5)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-21.8(3)	C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	90.2(4)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-114.1(4)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-179.3(2)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	111.4(4)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-0.6(5)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-146.3(3)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-90.1(2)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	177.0(3)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	101.5(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	139.9(3)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	64.8(2)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-117.5(4)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	133.0(3)
C(4)-C(3)-C(31)-C(36)	-117.2(3)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	27.95(19)
C(2)-C(3)-C(31)-C(36)	58.0(4)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	47.7(2)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(36)	153.6(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-133.5(4)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	59.6(4)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	136.9(2)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	-125.2(3)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-31.41(19)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	-29.7(5)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-68.2(2)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	0.5(5)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-133.0(3)
C(3)-C(31)-C(32)-C(33)	-176.3(3)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-105.0(2)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.5(5)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-66.3(3)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.2(5)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	112.4(5)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-0.1(6)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	22.9(3)
C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	0.1(6)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-145.5(3)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	-0.3(5)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	177.8(3)
C(3)-C(31)-C(36)-C(35)	176.5(3)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	113.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	-178.3(3)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-114.0(4)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	-3.0(4)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	141.0(3)

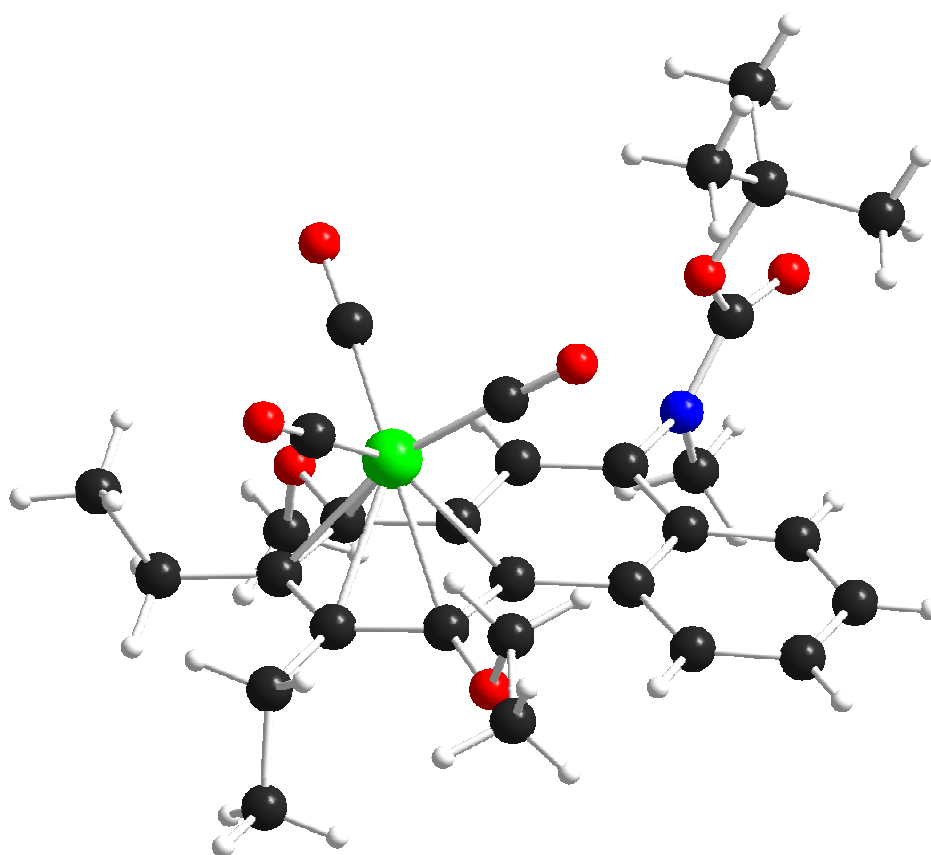
Hydrogen bonds for 28 [\AA and $^\circ$]

D-H...A	$d_{\text{D-H}}$	$d_{\text{H...A}}$	$d_{\text{D...A}}$	$\angle \text{DHA}$
C(22)-H(22)... O(1A)#1	0.95	2.55	3.272(4)	132.4

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x+1, y, z$

1.10. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(*N*-tert.-butyloxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (29)



Crystal data and structure refinement for 29

Empirical formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{CrNO}_7$
Formula weight	658.52

Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 9.4385(2) Å α = 87.130(1)° b = 12.2193(3) Å β = 84.056(1)° c = 13.7920(4) Å γ = 88.975(2)°
Volume	1579.99(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.384 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.578 mm ⁻¹
F(000)	688
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.15 mm
θ range for data collection	2.95° to 25.03°
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 14, -11 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	14107 / 5544 [R_{int} = 0.0721]
Completeness to θ = 25.03°	99.3%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5544 / 0 / 377
Goodness-of-fit on F^2	1.014
Final R indices [$I > 2\sigma_I$]	R_1 = 0.0555, wR_2 = 0.1379
R indices (all data)	R_1 = 0.0821, wR_2 = 0.1484
Largest diff. peak and hole	0.713 and -0.698 e.Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² $\times 10^3$) for 29. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cr(1)	3359(1)	1981(1)	3881(1)	16(1)
C(1A)	3465(3)	543(3)	4356(3)	23(1)
O(1A)	3531(2)	-365(2)	4613(2)	36(1)
C(1B)	5025(3)	1737(3)	3128(3)	21(1)
O(1B)	6099(2)	1601(2)	2654(2)	33(1)

C(1C)	4457(3)	2420(3)	4821(3)	23(1)
O(1C)	5172(3)	2714(2)	5391(2)	34(1)
C(1)	1140(3)	1659(2)	3608(2)	16(1)
O(1)	416(2)	672(2)	3732(2)	18(1)
C(11)	-1064(3)	828(3)	3576(3)	22(1)
C(2)	1860(3)	1948(3)	2697(2)	17(1)
C(21)	1797(3)	1223(3)	1844(3)	22(1)
C(22)	3061(4)	427(3)	1668(3)	30(1)
C(3)	2623(3)	2958(3)	2614(3)	17(1)
C(31)	3383(3)	3342(3)	1644(3)	21(1)
C(32)	2440(4)	4136(3)	1090(3)	32(1)
C(4)	2590(3)	3638(3)	3414(2)	15(1)
O(4)	3262(2)	4635(2)	3226(2)	17(1)
C(41)	4767(3)	4680(3)	3394(3)	21(1)
C(42)	5401(3)	5629(3)	2777(3)	29(1)
C(4A)	1781(3)	3379(2)	4329(2)	14(1)
C(4B)	1580(3)	4086(3)	5173(2)	15(1)
C(5)	2069(3)	5173(3)	5132(3)	19(1)
C(6)	1789(3)	5836(3)	5912(3)	21(1)
C(7)	1009(3)	5451(3)	6762(3)	21(1)
C(8)	524(3)	4398(3)	6826(3)	20(1)
C(8A)	778(3)	3700(3)	6046(2)	16(1)
C(9)	189(3)	2608(3)	6109(2)	16(1)
N(9)	-638(2)	2240(2)	6990(2)	18(1)
C(91)	-2173(3)	2448(3)	7045(3)	27(1)
C(92)	-42(3)	1822(3)	7788(3)	20(1)
O(92)	-691(2)	1611(2)	8579(2)	28(1)
O(93)	1375(2)	1672(2)	7565(2)	19(1)
C(94)	2311(3)	1448(3)	8352(3)	21(1)
C(95)	3772(3)	1354(3)	7772(3)	27(1)
C(96)	2228(4)	2411(3)	9007(3)	31(1)
C(97)	1933(2)	377(2)	8919(2)	30(1)
C(10)	321(2)	1968(2)	5344(2)	16(1)
C(10A)	1077(3)	2339(3)	4427(2)	14(1)

C(1D)	-2678(4)	2494(3)	10345(3)	42(1)
Cl(1)	-1812(2)	3557(1)	10815(1)	108(1)
Cl(2)	-3978(1)	3000(1)	9605(1)	54(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 29

Cr(1)-C(1B)	1.821(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)	130.77(13)
Cr(1)-C(1C)	1.846(4)	C(1)-Cr(1)-C(4A)	66.48(11)
Cr(1)-C(1A)	1.849(4)	C(4)-Cr(1)-C(4A)	36.68(11)
Cr(1)-C(1)	2.212(3)	C(3)-Cr(1)-C(4A)	66.51(12)
Cr(1)-C(4)	2.226(3)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)	36.74(11)
Cr(1)-C(3)	2.231(3)	C(2)-Cr(1)-C(4A)	78.90(11)
Cr(1)-C(10A)	2.250(3)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.3(3)
Cr(1)-C(2)	2.271(3)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.6(3)
Cr(1)-C(4A)	2.311(3)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	178.0(3)
Cr(1)-Z(Ar)	1.743(1)	O(1)-C(1)-C(2)	119.1(3)
C(1A)-O(1A)	1.150(4)	O(1)-C(1)-C(10A)	117.5(3)
C(1B)-O(1B)	1.162(4)	C(2)-C(1)-C(10A)	123.4(3)
C(1C)-O(1C)	1.162(4)	O(1)-C(1)-Cr(1)	128.2(2)
C(1)-O(1)	1.391(4)	C(2)-C(1)-Cr(1)	74.18(17)
C(1)-C(2)	1.396(5)	C(10A)-C(1)-Cr(1)	72.73(16)
C(1)-C(10A)	1.432(4)	C(1)-O(1)-C(11)	111.0(2)
O(1)-C(11)	1.444(3)	C(1)-C(2)-C(3)	117.0(3)
C(2)-C(3)	1.434(4)	C(1)-C(2)-C(21)	120.5(3)
C(2)-C(21)	1.514(5)	C(3)-C(2)-C(21)	122.5(3)
C(21)-C(22)	1.533(4)	C(1)-C(2)-Cr(1)	69.55(18)
C(3)-C(4)	1.411(5)	C(3)-C(2)-Cr(1)	69.92(18)
C(3)-C(31)	1.508(5)	C(21)-C(2)-Cr(1)	132.4(2)
C(31)-C(32)	1.533(5)	C(2)-C(21)-C(22)	115.0(3)
C(4)-O(4)	1.385(4)	C(4)-C(3)-C(2)	120.6(3)
C(4)-C(4A)	1.430(4)	C(4)-C(3)-C(31)	119.3(3)
O(4)-C(41)	1.465(3)	C(2)-C(3)-C(31)	119.9(3)

C(41)-C(42)	1.500(5)	C(4)-C(3)-Cr(1)	71.32(19)
C(4A)-C(10A)	1.438(4)	C(2)-C(3)-Cr(1)	72.95(19)
C(4A)-C(4B)	1.480(4)	C(31)-C(3)-Cr(1)	132.1(2)
C(4B)-C(5)	1.410(4)	C(3)-C(31)-C(32)	110.9(3)
C(4B)-C(8A)	1.419(4)	O(4)-C(4)-C(3)	115.6(3)
C(5)-C(6)	1.380(5)	O(4)-C(4)-C(4A)	121.5(3)
C(6)-C(7)	1.384(5)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.6(3)
C(7)-C(8)	1.369(5)	O(4)-C(4)-Cr(1)	132.75(19)
C(8)-C(8A)	1.404(5)	C(3)-C(4)-Cr(1)	71.75(18)
C(8A)-C(9)	1.450(4)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	74.91(18)
C(9)-C(10)	1.339(4)	C(4)-O(4)-C(41)	117.3(2)
C(9)-N(9)	1.432(4)	O(4)-C(41)-C(42)	107.1(3)
N(9)-C(92)	1.361(4)	C(4)-C(4A)-C(10A)	116.6(3)
N(9)-C(91)	1.461(4)	C(4)-C(4A)-C(4B)	126.2(3)
C(92)-O(92)	1.212(4)	C(10A)-C(4A)-C(4B)	117.2(3)
C(92)-O(93)	1.352(4)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	68.41(17)
O(93)-C(94)	1.482(4)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)	69.32(16)
C(94)-C(96)	1.515(5)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)	134.2(2)
C(94)-C(97)	1.519(4)	C(5)-C(4B)-C(8A)	117.5(3)
C(94)-C(95)	1.527(4)	C(5)-C(4B)-C(4A)	122.8(3)
C(10)-C(10A)	1.443(4)	C(8A)-C(4B)-C(4A)	119.6(3)
C(1D)-Cl(1)	1.735(4)	C(6)-C(5)-C(4B)	121.5(3)
C(1D)-Cl(2)	1.760(4)	C(5)-C(6)-C(7)	120.6(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	86.83(15)	C(8)-C(7)-C(6)	119.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)	87.77(14)	C(7)-C(8)-C(8A)	121.8(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)	90.59(15)	C(8)-C(8A)-C(4B)	119.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	130.07(14)	C(8)-C(8A)-C(9)	120.9(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	142.89(13)	C(4B)-C(8A)-C(9)	119.7(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	87.54(12)	C(10)-C(9)-N(9)	119.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	106.31(13)	C(10)-C(9)-C(8A)	121.6(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	97.35(13)	N(9)-C(9)-C(8A)	118.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	164.13(12)	C(92)-N(9)-C(9)	122.8(3)
C(1)-Cr(1)-C(4)	77.83(11)	C(92)-N(9)-C(91)	120.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	87.78(13)	C(9)-N(9)-C(91)	116.8(3)

C(1C)-Cr(1)-C(3)	128.81(14)	O(92)-C(92)-O(93)	125.3(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	139.98(14)	O(92)-C(92)-N(9)	124.8(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)	65.79(11)	O(93)-C(92)-N(9)	109.8(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.93(12)	C(92)-O(93)-C(94)	120.1(3)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	164.89(14)	O(93)-C(94)-C(96)	109.1(3)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)	106.74(13)	O(93)-C(94)-C(97)	111.4(2)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	98.48(12)	C(96)-C(94)-C(97)	112.1(3)
C(1)-Cr(1)-C(10A)	37.43(11)	O(93)-C(94)-C(95)	101.7(3)
C(4)-Cr(1)-C(10A)	66.09(11)	C(96)-C(94)-C(95)	111.7(3)
C(3)-Cr(1)-C(10A)	78.58(11)	C(97)-C(94)-C(95)	110.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	98.31(14)	C(9)-C(10)-C(10A)	120.9(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	164.01(13)	C(1)-C(10A)-C(4A)	119.6(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	104.68(13)	C(1)-C(10A)-C(10)	119.6(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)	36.26(11)	C(4A)-C(10A)-C(10)	120.8(3)
C(4)-Cr(1)-C(2)	66.69(11)	C(1)-C(10A)-Cr(1)	69.84(16)
C(3)-Cr(1)-C(2)	37.13(11)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)	73.95(16)
C(10A)-Cr(1)-C(2)	66.85(11)	C(10)-C(10A)-Cr(1)	127.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	141.09(13)	Cl(1)-C(1D)-Cl(2)	111.0(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	87.57(13)		

Torsion angles [°] for 29

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-59(5)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	148.4(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-146(5)	C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-137.7(3)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	72(5)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	119.1(4)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	94(5)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	62.8(2)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	25(5)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	151.66(18)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	107(5)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-88.9(6)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	39(5)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-65.71(18)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	127(5)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-103.25(19)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-43(13)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-29.34(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-134(13)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-132.5(3)

C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	141(13)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-164.66(19)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	53(13)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-75.83(19)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	86(13)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	43.6(6)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	111(13)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	66.80(18)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	121(13)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	132.5(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	39(13)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	29.26(17)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	46(8)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	103.17(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	133(8)	C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	-91.5(3)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-140(8)	C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	95.4(3)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-60(8)	Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	-3.2(4)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-39(8)	C(4)-O(4)-C(41)-C(42)	156.8(3)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-127(8)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(10A)	177.3(2)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-64(8)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	4.7(4)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-96(8)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-51.4(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	80.7(3)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-1.5(5)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-92.0(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-174.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-4.3(3)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	129.7(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-178.1(3)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-131.2(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	145.0(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	56.2(3)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-111.7(4)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	23.8(3)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	114.8(4)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	105.7(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-141.4(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-165.6(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-34.2(3)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-101.5(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	153.1(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-28.87(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-119.2(2)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-131.7(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	67.02(19)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-65.68(18)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	30.12(18)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	155.5(2)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	133.4(3)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-122.6(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	103.8(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-33.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-167.6(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	30.15(19)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	19.7(3)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	131.7(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	107.4(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	102.8(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-66.40(19)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	65.98(19)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-103.3(2)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-96.2(4)

C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-133.4(3)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-14.3(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-29.62(18)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	74.4(3)
C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	-94.0(3)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	138.4(3)
C(10A)-C(1)-O(1)-C(11)	84.6(3)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-120.1(4)
Cr(1)-C(1)-O(1)-C(11)	173.7(2)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-148.9(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-178.3(2)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	108.3(4)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	3.1(5)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	174.3(3)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-53.1(2)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	6.6(5)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	2.8(4)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-172.3(3)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(21)	-175.8(3)	Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	100.9(4)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	128.0(3)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-178.1(3)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-125.3(3)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	3.0(4)
C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	56.2(3)	Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-83.8(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	154.25(19)	C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	0.4(4)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-97.9(5)	C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	175.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	64.4(2)	C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.3(5)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-101.5(2)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.6(5)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-130.7(3)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-1.0(5)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-28.69(18)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	1.2(4)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-65.15(19)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	-176.6(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-75.1(2)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-0.9(4)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	32.8(5)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-176.4(3)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-164.91(19)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	176.9(3)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	130.7(3)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	1.3(4)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	29.20(18)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	174.3(3)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	102.00(19)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	-3.4(4)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	65.55(18)	C(8)-C(8A)-C(9)-N(9)	-1.2(4)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	41.2(3)	C(4B)-C(8A)-C(9)-N(9)	-178.9(3)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	149.0(4)	C(10)-C(9)-N(9)-C(92)	102.1(4)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-48.7(3)	C(8A)-C(9)-N(9)-C(92)	-82.3(4)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-113.1(4)	C(10)-C(9)-N(9)-C(91)	-84.8(4)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	145.4(3)	C(8A)-C(9)-N(9)-C(91)	90.8(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	116.2(4)	C(9)-N(9)-C(92)-O(92)	171.7(3)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-141.8(3)	C(91)-N(9)-C(92)-O(92)	-1.2(5)

C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-178.2(3)	C(9)-N(9)-C(92)-O(93)	-8.6(4)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-96.6(4)	C(91)-N(9)-C(92)-O(93)	178.5(3)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	84.5(4)	O(92)-C(92)-O(93)-C(94)	-13.1(5)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-7.3(5)	N(9)-C(92)-O(93)-C(94)	167.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.3(4)	C(92)-O(93)-C(94)-C(96)	-61.3(4)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	176.6(3)	C(92)-O(93)-C(94)-C(97)	63.0(3)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-55.2(3)	C(92)-O(93)-C(94)-C(95)	-179.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-177.9(3)	N(9)-C(9)-C(10)-C(10A)	176.4(2)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	0.9(4)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	0.9(4)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	129.2(3)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-178.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	52.9(3)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	0.0(5)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-128.3(3)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	56.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-121.30(19)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	2.1(4)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-37.2(2)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-179.3(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	154.8(2)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-122.5(3)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	102.33(19)	O(1)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	124.6(3)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	65.21(17)	C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-56.8(3)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	131.8(3)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-3.9(4)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	28.69(16)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	175.1(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	106.9(2)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-54.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-168.96(19)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	175.4(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	23.0(3)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-5.6(4)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-29.45(17)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	124.4(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-131.8(3)	C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	51.0(2)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-66.57(18)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-130.0(3)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-103.09(19)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	-177.0(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-8.3(3)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	3.7(4)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	75.8(3)	C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	96.7(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-92.2(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	39.1(6)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-144.7(3)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-167.7(2)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	113.0(4)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-74.6(2)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	178.2(3)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	101.5(2)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-115.2(4)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	64.89(19)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	141.7(3)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	27.86(18)

C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-81.0(4)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	130.7(3)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	94.7(4)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-91.6(5)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	-171.6(3)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	61.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	-174.7(3)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	154.7(2)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	1.0(4)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-130.7(3)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	129.4(2)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-29.22(19)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-1.7(5)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-65.85(19)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	174.0(3)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-102.9(2)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-57.6(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	151.6(4)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	55.9(3)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-55.3(3)
C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-128.4(3)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	37.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-45.5(3)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	112.5(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	43.3(3)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-146.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	162.7(5)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	177.3(3)
C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-174.1(3)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	140.3(3)
C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-108.4(4)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-116.8(3)

Hydrogen bonds for 29 [Å and °]

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	\angle_{DHA}
C(1D)-H(1D1)...O(1B)#1	0.99	2.50	3.405(5)	152.4
C(42)-H(42B)...O(1C)#2	0.98	2.61	3.312(5)	128.8
C(7)-H(7)...Cl(1)#3	0.95	2.97	3.766(4)	142.3
C(10)-H(10)...O(1)	0.95	2.45	2.788(3)	100.7
C(1D)-H(1D2)...O(92)	0.99	2.22	3.140(5)	153.3

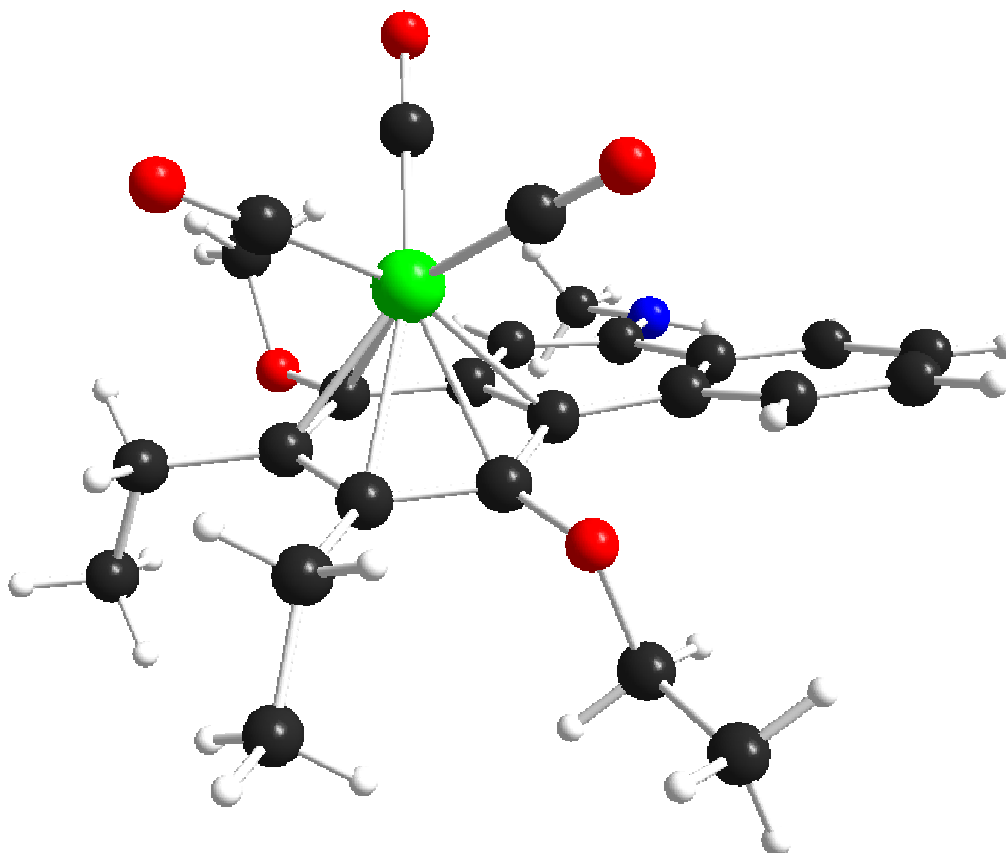
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x-1, y, z+1$

#2 $-x+1, -y+1, -z+1$

#3 $-x, -y+1, -z+2$

1.11. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (30)



Crystal data and structure refinement for 30

Empirical formula	C ₂₅ H ₂₇ CrNO ₅
Formula weight	473.48
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 10.2039(2) Å α = 97.660(2)° b = 10.4356(3) Å β = 99.401(2)° c = 11.6297(3) Å γ = 108.240(2)°
Volume	1137.66(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.382 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.539 mm ⁻¹

F(000)	496
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	3.00° to 27.48°
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 15$
Reflections collected / unique	21851 / 5094 [$R_{\text{int}} = 0.0335$]
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	97.5%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5094 / 1 / 293
Goodness-of-fit on F^2	1.062
Final R indices [$I > 2\sigma_I$]	$R1 = 0.0279, wR2 = 0.0746$
R indices (all data)	$R1 = 0.0348, wR2 = 0.0771$
Largest diff. peak and hole	0.291 and -0.314 e. \AA^{-3}

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 30. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cr(1)	6809(1)	8656(1)	7989(1)	14(1)
C(1A)	7347(1)	8842(1)	9603(1)	18(1)
O(1A)	7688(1)	8987(1)	10631(1)	25(1)
C(1B)	7965(1)	10431(1)	8146(1)	19(1)
O(1B)	8708(1)	11556(1)	8231(1)	29(1)
C(1C)	5340(2)	9262(1)	8237(1)	22(1)
O(1C)	4407(1)	9615(1)	8381(1)	35(1)
C(1)	5433(1)	7431(1)	6245(1)	15(1)
O(1)	4250(1)	7551(1)	5575(1)	17(1)
C(11)	3563(2)	6390(2)	4586(1)	21(1)
C(12)	2417(2)	6700(2)	3828(1)	35(1)
C(2)	6756(1)	8214(1)	6050(1)	16(1)
C(21)	6799(2)	9226(1)	5221(1)	21(1)

C(22)	6831(2)	8673(2)	3947(1)	35(1)
C(3)	8008(1)	8065(1)	6687(1)	17(1)
C(31)	9470(1)	8809(2)	6500(1)	22(1)
C(32)	9921(2)	7894(2)	5616(2)	31(1)
C(4)	7879(1)	7127(1)	7459(1)	15(1)
O(4)	9066(1)	6854(1)	7936(1)	18(1)
C(41)	9760(2)	7505(2)	9150(1)	25(1)
C(4A)	6533(1)	6309(1)	7645(1)	14(1)
C(5)	6456(1)	5270(1)	8342(1)	15(1)
C(6)	5180(1)	4420(1)	8469(1)	16(1)
N(6)	5085(1)	3351(1)	9042(1)	20(1)
H(6)	4280(15)	2785(16)	8961(14)	24
C(61)	6292(2)	2960(2)	9470(1)	23(1)
C(6A)	3890(1)	4693(1)	8015(1)	16(1)
C(7)	2575(1)	3921(1)	8226(1)	21(1)
C(8)	1375(2)	4227(2)	7879(1)	24(1)
C(9)	1452(2)	5347(2)	7332(1)	23(1)
C(10)	2714(1)	6109(1)	7092(1)	19(1)
C(10A)	3946(1)	5775(1)	7384(1)	15(1)
C(10B)	5295(1)	6532(1)	7092(1)	15(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 30

Cr(1)-C(1B)	1.8235(14)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)	148.00(5)
Cr(1)-C(1A)	1.8343(14)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)	92.62(5)
Cr(1)-C(1C)	1.8484(15)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)	121.89(5)
Cr(1)-C(2)	2.2287(12)	C(2)-Cr(1)-C(4A)	77.87(5)
Cr(1)-C(1)	2.2305(12)	C(1)-Cr(1)-C(4A)	64.75(5)
Cr(1)-C(3)	2.2359(12)	C(3)-Cr(1)-C(4A)	65.94(5)
Cr(1)-C(10B)	2.2590(13)	C(10B)-Cr(1)-C(4A)	35.89(5)
Cr(1)-C(4)	2.2724(13)	C(4)-Cr(1)-C(4A)	36.26(4)
Cr(1)-C(4A)	2.3469(13)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.56(12)

Cr(1)-Z(Ar)	1.757(1)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.91(12)
C(1A)-O(1A)	1.1640(16)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	178.70(13)
C(1B)-O(1B)	1.1621(17)	O(1)-C(1)-C(2)	116.89(11)
C(1C)-O(1C)	1.1513(18)	O(1)-C(1)-C(10B)	120.33(11)
C(1)-O(1)	1.3754(16)	C(2)-C(1)-C(10B)	122.77(12)
C(1)-C(2)	1.4143(18)	O(1)-C(1)-Cr(1)	130.91(9)
C(1)-C(10B)	1.4423(18)	C(2)-C(1)-Cr(1)	71.44(7)
O(1)-C(11)	1.4543(16)	C(10B)-C(1)-Cr(1)	72.33(7)
C(11)-C(12)	1.492(2)	C(1)-O(1)-C(11)	111.62(10)
C(2)-C(3)	1.4320(19)	O(1)-C(11)-C(12)	107.60(12)
C(2)-C(21)	1.5180(18)	C(1)-C(2)-C(3)	118.58(12)
C(21)-C(22)	1.526(2)	C(1)-C(2)-C(21)	118.78(12)
C(3)-C(4)	1.4054(18)	C(3)-C(2)-C(21)	122.58(11)
C(3)-C(31)	1.5165(18)	C(1)-C(2)-Cr(1)	71.58(7)
C(31)-C(32)	1.532(2)	C(3)-C(2)-Cr(1)	71.57(7)
C(4)-O(4)	1.3768(16)	C(21)-C(2)-Cr(1)	125.70(9)
C(4)-C(4A)	1.4393(18)	C(2)-C(21)-C(22)	114.72(12)
O(4)-C(41)	1.4402(16)	C(4)-C(3)-C(2)	119.04(11)
C(4A)-C(10B)	1.4216(19)	C(4)-C(3)-C(31)	118.22(12)
C(4A)-C(5)	1.4298(18)	C(2)-C(3)-C(31)	122.61(12)
C(5)-C(6)	1.3703(18)	C(4)-C(3)-Cr(1)	73.25(7)
C(6)-N(6)	1.3604(17)	C(2)-C(3)-Cr(1)	71.02(7)
C(6)-C(6A)	1.4627(19)	C(31)-C(3)-Cr(1)	130.83(9)
N(6)-C(61)	1.4493(18)	C(3)-C(31)-C(32)	111.41(12)
N(6)-H(6)	0.830(13)	O(4)-C(4)-C(3)	118.29(11)
C(6A)-C(7)	1.4119(18)	O(4)-C(4)-C(4A)	118.53(12)
C(6A)-C(10A)	1.4181(18)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.64(12)
C(7)-C(8)	1.372(2)	O(4)-C(4)-Cr(1)	136.16(9)
C(8)-C(9)	1.392(2)	C(3)-C(4)-Cr(1)	70.43(7)
C(9)-C(10)	1.3799(19)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	74.69(7)
C(10)-C(10A)	1.4080(19)	C(4)-O(4)-C(41)	117.40(10)
C(10A)-C(10B)	1.4759(17)	C(10B)-C(4A)-C(5)	121.31(11)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)	88.03(6)	C(10B)-C(4A)-C(4)	118.63(12)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	90.10(6)	C(5)-C(4A)-C(4)	120.03(12)

C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.45(6)	C(10B)-C(4A)-Cr(1)	68.68(7)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	91.80(5)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	136.61(9)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	161.53(6)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	69.05(7)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	110.02(6)	C(6)-C(5)-C(4A)	121.07(12)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	121.83(5)	N(6)-C(6)-C(5)	121.57(13)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	149.85(5)	N(6)-C(6)-C(6A)	118.92(12)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	87.51(5)	C(5)-C(6)-C(6A)	119.48(12)
C(2)-Cr(1)-C(1)	36.98(5)	C(6)-N(6)-C(61)	122.88(12)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	87.40(5)	C(6)-N(6)-H(6)	116.1(12)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	124.18(6)	C(61)-N(6)-H(6)	118.5(12)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	147.12(6)	C(7)-C(6A)-C(10A)	118.55(12)
C(2)-Cr(1)-C(3)	37.42(5)	C(7)-C(6A)-C(6)	121.06(12)
C(1)-Cr(1)-C(3)	66.45(5)	C(10A)-C(6A)-C(6)	120.36(11)
C(1B)-Cr(1)-C(10B)	159.01(5)	C(8)-C(7)-C(6A)	121.75(13)
C(1A)-Cr(1)-C(10B)	112.91(5)	C(7)-C(8)-C(9)	119.56(12)
C(1C)-Cr(1)-C(10B)	91.80(5)	C(10)-C(9)-C(8)	120.21(14)
C(2)-Cr(1)-C(10B)	67.94(5)	C(9)-C(10)-C(10A)	121.37(13)
C(1)-Cr(1)-C(10B)	37.47(5)	C(10)-C(10A)-C(6A)	118.31(12)
C(3)-Cr(1)-C(10B)	79.72(5)	C(10)-C(10A)-C(10B)	122.65(12)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	111.93(5)	C(6A)-C(10A)-C(10B)	119.01(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	97.18(5)	C(4A)-C(10B)-C(1)	117.84(11)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	157.34(6)	C(4A)-C(10B)-C(10A)	117.62(11)
C(2)-Cr(1)-C(4)	65.81(5)	C(1)-C(10B)-C(10A)	124.48(12)
C(1)-Cr(1)-C(4)	76.60(5)	C(4A)-C(10B)-Cr(1)	75.43(7)
C(3)-Cr(1)-C(4)	36.32(5)	C(1)-C(10B)-Cr(1)	70.19(7)
C(10B)-Cr(1)-C(4)	65.77(5)	C(10A)-C(10B)-Cr(1)	127.44(9)

Torsion angles [°] for 30

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	40(5)	C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	127.83(11)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-50(5)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	59.92(14)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	130(5)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-30.85(13)

C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-132(5)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-134.20(15)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	126(5)	C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	141.65(14)
C(10B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-141(5)	C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	179.17(13)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	152(5)	C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	110.85(15)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-172(5)	C(10B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-142.78(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	139(7)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-115.46(16)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-132(7)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-50.93(9)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-22(7)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-141.70(8)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-45(7)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	114.95(15)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	15(7)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	30.80(7)
C(10B)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-37(7)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	68.32(8)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	42(7)	C(10B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	106.37(8)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	47(7)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	133.69(11)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	157(6)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	175.38(8)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-115(6)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	84.61(8)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	65(6)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-18.74(17)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	35(6)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-102.89(8)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	72(6)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-65.37(7)
C(10B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-2(6)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-133.69(11)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-10(6)	C(10B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-27.32(7)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-23(6)	C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	102.54(14)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-69.62(13)	C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	-85.70(15)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	101.55(15)	Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	11.90(18)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	18.95(12)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(10B)	-176.12(10)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-109.90(14)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10B)	-4.74(19)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-140.43(12)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10B)	49.26(10)
C(10B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	115.17(14)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(5)	1.97(18)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-177.33(12)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	173.35(11)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	146.19(12)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	-132.64(11)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	40.28(10)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	134.61(11)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-148.54(11)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-54.01(11)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	128.85(9)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	-142.55(10)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-30.53(8)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	126.98(8)
C(10B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-134.92(12)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	37.18(9)

C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-67.42(8)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	-69.01(7)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-103.90(9)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	-32.33(7)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	175.20(8)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	-106.47(8)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	-13.62(14)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10B)	-134.44(11)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	-96.22(8)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	103.92(15)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	134.92(12)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	13.44(14)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	104.40(8)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-76.36(15)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	67.50(8)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	177.46(14)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10B)	31.02(7)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-145.87(14)
C(2)-C(1)-O(1)-C(11)	100.98(13)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	139.99(15)
C(10B)-C(1)-O(1)-C(11)	-78.50(14)	C(10B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-113.53(16)
Cr(1)-C(1)-O(1)-C(11)	-170.90(9)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	112.02(16)
C(1)-O(1)-C(11)-C(12)	-172.67(12)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-8.10(13)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-176.94(10)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-98.58(8)
C(10B)-C(1)-C(2)-C(3)	2.52(19)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	171.62(8)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	55.88(10)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	65.43(8)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	5.93(17)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	102.11(8)
C(10B)-C(1)-C(2)-C(21)	-174.60(11)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	27.97(7)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-121.25(11)	C(10B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	134.44(11)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	127.18(11)	C(10B)-C(4A)-C(5)-C(6)	2.20(19)
C(10B)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-53.36(11)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	-175.84(12)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-146.66(9)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	93.57(16)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	124.17(16)	C(4A)-C(5)-C(6)-N(6)	174.14(11)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-55.90(9)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(6A)	-8.00(18)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	129.97(12)	C(5)-C(6)-N(6)-C(61)	-5.31(19)
C(10B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	27.70(8)	C(6A)-C(6)-N(6)-C(61)	176.82(12)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	100.03(9)	N(6)-C(6)-C(6A)-C(7)	3.91(18)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	63.89(8)	C(5)-C(6)-C(6A)-C(7)	-174.00(12)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	83.36(8)	N(6)-C(6)-C(6A)-C(10A)	-178.25(11)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-5.8(2)	C(5)-C(6)-C(6A)-C(10A)	3.84(18)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	174.13(8)	C(10A)-C(6A)-C(7)-C(8)	-2.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-129.97(12)	C(6)-C(6A)-C(7)-C(8)	175.34(13)
C(10B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-102.28(8)	C(6A)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.7(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.94(7)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	2.9(2)

C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-66.08(8)	C(8)-C(9)-C(10)-C(10A)	0.4(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-33.99(12)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(6A)	-4.62(19)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-123.16(17)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(10B)	177.23(12)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	56.77(12)	C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10)	5.60(18)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	112.67(15)	C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10)	-172.30(11)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-117.35(14)	C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	-176.19(11)
C(10B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	140.37(12)	C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	5.92(18)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-147.29(12)	C(5)-C(4A)-C(10B)-C(1)	-169.72(11)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	176.57(12)	C(4)-C(4A)-C(10B)-C(1)	8.34(17)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-96.07(16)	Cr(1)-C(4A)-C(10B)-C(1)	57.77(10)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	86.93(16)	C(5)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	7.55(18)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	176.76(11)	C(4)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	-174.38(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.46(18)	Cr(1)-C(4A)-C(10B)-C(10A)	-124.95(11)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	178.47(12)	C(5)-C(4A)-C(10B)-Cr(1)	132.50(11)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	57.35(11)	C(4)-C(4A)-C(10B)-Cr(1)	-49.43(10)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	177.20(12)	O(1)-C(1)-C(10B)-C(4A)	171.93(11)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	-5.79(19)	C(2)-C(1)-C(10B)-C(4A)	-7.52(18)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-126.92(12)	Cr(1)-C(1)-C(10B)-C(4A)	-60.49(10)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-55.88(10)	O(1)-C(1)-C(10B)-C(10A)	-5.14(19)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	121.13(12)	C(2)-C(1)-C(10B)-C(10A)	175.41(12)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	133.87(8)	Cr(1)-C(1)-C(10B)-C(10A)	122.44(12)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	48.02(10)	O(1)-C(1)-C(10B)-Cr(1)	-127.59(11)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-139.96(10)	C(2)-C(1)-C(10B)-Cr(1)	52.96(11)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-129.76(11)	C(10)-C(10A)-C(10B)-C(4A)	166.76(12)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-99.57(8)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(4A)	-11.38(17)
C(10B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-62.78(8)	C(10)-C(10A)-C(10B)-C(1)	-16.17(19)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-27.93(7)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(1)	165.70(12)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-96.37(8)	C(10)-C(10A)-C(10B)-Cr(1)	74.29(16)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	177.78(8)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-Cr(1)	-103.84(13)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-10.20(14)	C(1B)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	115.90(16)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	30.19(7)	C(1A)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	-60.04(8)
C(10B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	66.98(8)	C(1C)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	-149.12(8)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	129.76(11)	C(2)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	99.98(8)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	101.83(8)	C(1)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	127.34(11)

C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	20.75(13)	C(3)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	62.86(7)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-65.10(14)	C(4)-Cr(1)-C(10B)-C(4A)	27.59(7)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	106.92(15)	C(1B)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-11.44(19)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	117.12(16)	C(1A)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	172.62(8)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	147.32(14)	C(1C)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	83.55(8)
C(10B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-175.89(13)	C(2)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-27.36(7)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-113.12(16)	C(3)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-64.47(8)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-141.05(14)	C(4)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-99.75(8)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	79.79(16)	C(4A)-Cr(1)-C(10B)-C(1)	-127.34(11)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	-95.97(16)	C(1B)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	-130.26(16)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	171.60(10)	C(1A)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	53.81(13)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	171.07(11)	C(1C)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	-35.27(12)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	-4.85(18)	C(2)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	-146.18(13)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	-132.68(11)	C(1)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	-118.82(15)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-0.33(19)	C(3)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	176.71(12)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-176.25(12)	C(4)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	141.43(13)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	55.91(11)	C(4A)-Cr(1)-C(10B)-C(10A)	113.84(14)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-56.25(10)		

Hydrogen bonds for 30 [\AA and $^\circ$]

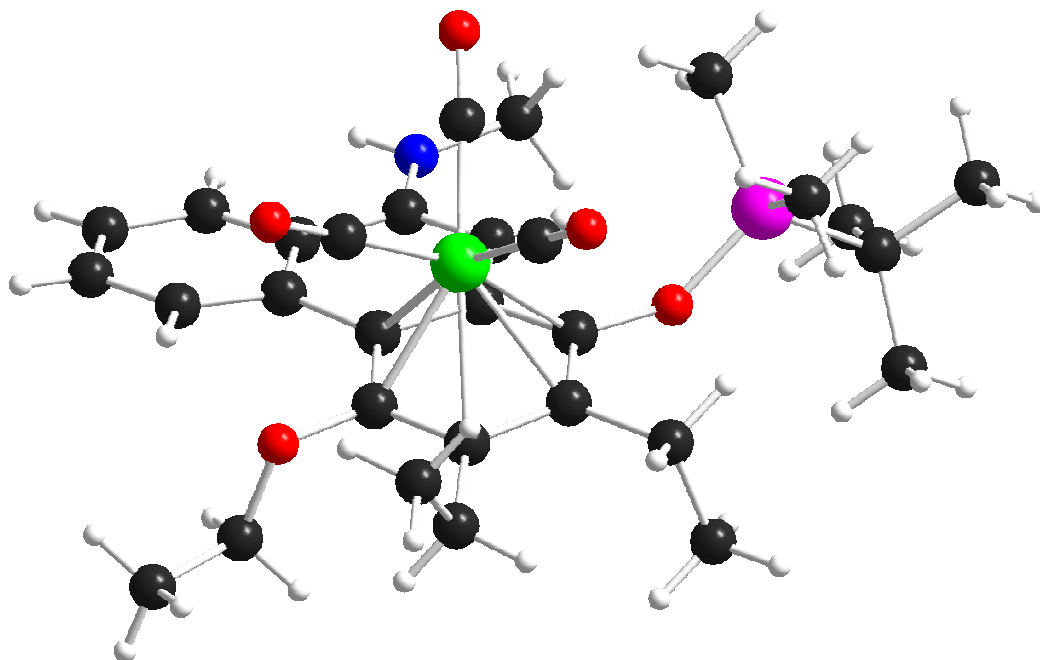
D-H...A	$d_{\text{D-H}}$	$d_{\text{H...A}}$	$d_{\text{D...A}}$	\angle_{DHA}
N(6)-H(6)...O(1A)#1	0.830(13)	2.429(14)	3.2223(15)	160.3(15)
C(7)-H(7)...O(1A)#1	0.95	2.48	3.4256(17)	172.1
C(8)-H(8)...O(1B)#2	0.95	2.46	3.3560(17)	156.4

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+2

#2 x-1,y-1,z

1.12. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(N-methyl)amino-1-tert.-butyldimethylsilyloxy-4-ethoxy-2,3-diethylphenanthren]chrom(0) (32)



Crystal data and structure refinement for 32

Empirical formula	C ₃₀ H ₃₉ CrNO ₅ Si
Formula weight	573.71
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 7.4530(2) Å α = 73.152(2)° b = 12.4474(3) Å β = 79.585(2)° c = 17.2132(5) Å γ = 74.495(2)°
Volume	1463.45(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.302 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.470 mm ⁻¹
F(000)	608
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD

θ range for data collection	2.93° to 27.48°
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 15, -22 \leq l \leq 22$
Reflections collected / unique	19150 / 6466 [$R_{\text{int}} = 0.0336$]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	99.4 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6466 / 1 / 347
Goodness-of-fit on F_2	1.043
Final R indices [$I > 2\sigma_I$]	$R1 = 0.0339, wR2 = 0.0889$
R indices (all data)	$R1 = 0.0440, wR2 = 0.0926$
Largest diff. peak and hole	0.453 and -0.403 e. \AA^{-3}

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 32. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Cr(1)	6178(1)	6587(1)	7441(1)	17(1)
C(1A)	6567(2)	8044(2)	7155(1)	24(1)
O(1A)	6781(2)	8976(1)	6990(1)	38(1)
C(1B)	8666(2)	6053(1)	7107(1)	22(1)
O(1B)	10222(2)	5747(1)	6861(1)	31(1)
C(1C)	6645(2)	6512(2)	8466(1)	23(1)
O(1C)	6883(2)	6515(1)	9113(1)	33(1)
C(1)	5016(2)	5016(1)	7557(1)	17(1)
O(1)	5567(2)	3857(1)	7887(1)	20(1)
Si(1)	7323(1)	2949(1)	8392(1)	20(1)
C(11)	7559(3)	3330(2)	9330(1)	28(1)
C(12)	9602(3)	2907(2)	7734(1)	37(1)
C(13)	6660(3)	1516(2)	8660(1)	31(1)
C(14)	7911(3)	656(2)	9301(1)	44(1)
C(15)	7027(5)	1052(2)	7900(2)	66(1)
C(16)	4622(3)	1627(2)	9020(2)	58(1)

C(2)	3799(2)	5716(1)	8037(1)	18(1)
C(21)	3190(2)	5176(2)	8917(1)	22(1)
C(22)	1478(2)	4682(2)	8982(1)	28(1)
C(3)	3034(2)	6894(1)	7661(1)	20(1)
C(31)	1591(3)	7671(2)	8128(1)	27(1)
C(32)	2348(3)	8517(2)	8397(1)	36(1)
C(4)	3613(2)	7352(1)	6833(1)	18(1)
O(4)	2881(2)	8515(1)	6520(1)	21(1)
C(41)	1202(2)	8741(2)	6128(1)	24(1)
C(42)	299(3)	10004(2)	6012(1)	31(1)
C(4A)	4873(2)	6662(1)	6331(1)	17(1)
C(4B)	5500(2)	7095(1)	5458(1)	18(1)
C(5)	5215(2)	8282(1)	5058(1)	23(1)
C(6)	5682(3)	8660(2)	4230(1)	26(1)
C(7)	6476(3)	7867(2)	3764(1)	26(1)
C(8)	6864(2)	6711(2)	4140(1)	23(1)
C(8A)	6431(2)	6296(1)	4990(1)	18(1)
C(9)	6985(2)	5069(1)	5392(1)	18(1)
N(9)	7960(2)	4325(1)	4936(1)	23(1)
H(9)	8240(30)	4610(17)	4425(9)	28
C(91)	8692(3)	3116(2)	5294(1)	25(1)
C(10)	6555(2)	4690(1)	6219(1)	18(1)
C(10A)	5480(2)	5457(1)	6696(1)	17(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 32

Cr(1)-C(1A)	1.8247(18)	C(4)-Cr(1)-C(10A)	64.94(6)
Cr(1)-C(1C)	1.8308(18)	C(3)-Cr(1)-C(10A)	76.57(6)
Cr(1)-C(1B)	1.8405(18)	C(2)-Cr(1)-C(10A)	65.02(5)
Cr(1)-C(4)	2.1979(16)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)	35.95(5)
Cr(1)-C(3)	2.2502(17)	C(1)-Cr(1)-C(10A)	35.93(5)
Cr(1)-C(2)	2.2576(16)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.21(17)

Cr(1)-C(4A)	2.2639(15)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	176.88(16)
Cr(1)-C(1)	2.2875(15)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	176.77(16)
Cr(1)-C(10A)	2.3605(15)	O(1)-C(1)-C(2)	119.49(14)
Cr(1)-Z(Ar)	1.768(2)	O(1)-C(1)-C(10A)	118.34(14)
C(1A)-O(1A)	1.159(2)	C(2)-C(1)-C(10A)	121.57(14)
C(1B)-O(1B)	1.162(2)	O(1)-C(1)-Cr(1)	135.22(11)
C(1C)-O(1C)	1.160(2)	C(2)-C(1)-Cr(1)	70.77(9)
C(1)-O(1)	1.3656(19)	C(10A)-C(1)-Cr(1)	74.81(9)
C(1)-C(2)	1.410(2)	C(1)-O(1)-Si(1)	137.47(10)
C(1)-C(10A)	1.435(2)	O(1)-Si(1)-C(11)	112.94(7)
O(1)-Si(1)	1.6722(12)	O(1)-Si(1)-C(12)	111.16(8)
Si(1)-C(11)	1.8572(18)	C(11)-Si(1)-C(12)	107.88(9)
Si(1)-C(12)	1.8606(19)	O(1)-Si(1)-C(13)	103.31(8)
Si(1)-C(13)	1.8845(18)	C(11)-Si(1)-C(13)	110.70(9)
C(13)-C(16)	1.518(3)	C(12)-Si(1)-C(13)	110.86(10)
C(13)-C(15)	1.531(3)	C(16)-C(13)-C(15)	110.9(2)
C(13)-C(14)	1.545(3)	C(16)-C(13)-C(14)	108.86(18)
C(2)-C(3)	1.425(2)	C(15)-C(13)-C(14)	108.16(19)
C(2)-C(21)	1.509(2)	C(16)-C(13)-Si(1)	110.71(14)
C(21)-C(22)	1.533(2)	C(15)-C(13)-Si(1)	109.78(15)
C(3)-C(4)	1.408(2)	C(14)-C(13)-Si(1)	108.39(14)
C(3)-C(31)	1.523(2)	C(1)-C(2)-C(3)	119.25(14)
C(31)-C(32)	1.528(3)	C(1)-C(2)-C(21)	119.26(14)
C(4)-O(4)	1.3837(19)	C(3)-C(2)-C(21)	121.24(15)
C(4)-C(4A)	1.440(2)	C(1)-C(2)-Cr(1)	73.08(9)
O(4)-C(41)	1.451(2)	C(3)-C(2)-Cr(1)	71.29(9)
C(41)-C(42)	1.505(2)	C(21)-C(2)-Cr(1)	132.24(11)
C(4A)-C(10A)	1.430(2)	C(2)-C(21)-C(22)	110.61(14)
C(4A)-C(4B)	1.476(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.19(15)
C(4B)-C(5)	1.414(2)	C(4)-C(3)-C(31)	118.91(15)
C(4B)-C(8A)	1.419(2)	C(2)-C(3)-C(31)	121.90(15)
C(5)-C(6)	1.376(2)	C(4)-C(3)-Cr(1)	69.54(9)
C(6)-C(7)	1.394(3)	C(2)-C(3)-Cr(1)	71.86(9)
C(7)-C(8)	1.371(2)	C(31)-C(3)-Cr(1)	131.26(12)

C(8)-C(8A)	1.412(2)	C(3)-C(31)-C(32)	115.26(15)
C(8A)-C(9)	1.462(2)	O(4)-C(4)-C(3)	116.01(14)
C(9)-N(9)	1.363(2)	O(4)-C(4)-C(4A)	121.33(14)
C(9)-C(10)	1.369(2)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.66(15)
N(9)-C(91)	1.445(2)	O(4)-C(4)-Cr(1)	126.48(10)
N(9)-H(9)	0.858(15)	C(3)-C(4)-Cr(1)	73.58(9)
C(10)-C(10A)	1.427(2)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	73.68(9)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	86.13(8)	C(4)-O(4)-C(41)	113.11(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	88.98(8)	O(4)-C(41)-C(42)	107.20(14)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)	93.14(7)	C(10A)-C(4A)-C(4)	117.34(14)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	86.20(7)	C(10A)-C(4A)-C(4B)	117.74(14)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	130.72(7)	C(4)-C(4A)-C(4B)	124.83(14)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	135.27(7)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)	75.71(9)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	102.76(7)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	68.71(9)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	98.74(7)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)	129.00(11)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	163.77(7)	C(5)-C(4B)-C(8A)	117.73(15)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.89(6)	C(5)-C(4B)-C(4A)	122.95(15)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	137.25(7)	C(8A)-C(4B)-C(4A)	119.32(14)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	87.87(7)	C(6)-C(5)-C(4B)	121.65(16)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	133.63(7)	C(5)-C(6)-C(7)	120.17(16)
C(4)-Cr(1)-C(2)	66.49(6)	C(8)-C(7)-C(6)	119.65(16)
C(3)-Cr(1)-C(2)	36.85(6)	C(7)-C(8)-C(8A)	121.56(16)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	99.28(7)	C(8)-C(8A)-C(4B)	118.95(15)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	165.70(7)	C(8)-C(8A)-C(9)	120.98(15)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	100.15(7)	C(4B)-C(8A)-C(9)	120.04(14)
C(4)-Cr(1)-C(4A)	37.61(6)	N(9)-C(9)-C(10)	121.29(15)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	67.21(6)	N(9)-C(9)-C(8A)	118.94(14)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	79.16(6)	C(10)-C(9)-C(8A)	119.75(15)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	163.28(7)	C(9)-N(9)-C(91)	122.47(14)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	106.61(7)	C(9)-N(9)-H(9)	117.7(14)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	100.82(6)	C(91)-N(9)-H(9)	119.5(14)
C(4)-Cr(1)-C(1)	77.29(6)	C(9)-C(10)-C(10A)	121.58(15)
C(3)-Cr(1)-C(1)	65.22(6)	C(10)-C(10A)-C(4A)	120.90(14)
C(2)-Cr(1)-C(1)	36.15(6)	C(10)-C(10A)-C(1)	119.65(14)

C(4A)-Cr(1)-C(1)	65.86(6)	C(4A)-C(10A)-C(1)	119.44(14)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	132.80(7)	C(10)-C(10A)-Cr(1)	135.24(11)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)	141.05(7)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)	68.34(8)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	87.24(6)	C(1)-C(10A)-Cr(1)	69.26(8)

Torsion angles [°] for 32

C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-52(5)	Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	-123.08(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-145(5)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	3.6(2)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	80(5)	C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-175.74(15)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	47(5)	Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	57.53(14)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	31(5)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-53.91(13)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	115(5)	C(31)-C(3)-C(4)-Cr(1)	126.73(14)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	89(5)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-6.67(14)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	130(5)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-O(4)	74.90(16)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-61(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-91.38(15)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-147(3)	C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	110.53(17)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	23(3)	C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	139.57(15)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	76(3)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-117.21(17)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	123(3)	C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	176.00(14)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	38(3)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-148.18(15)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	106(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-117.20(11)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	72(3)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-35.62(13)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	48(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	158.10(10)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	137(3)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	29.05(9)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-34(3)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	132.26(14)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-55(3)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	65.47(10)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-90(3)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	101.29(10)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-65(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	110.54(10)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-121(3)	C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-167.88(10)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-134(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	25.84(13)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	170.4(2)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-132.26(14)

C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-51.16(17)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-103.21(10)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	45.45(17)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-66.79(9)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	179.74(17)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-30.97(8)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-143.29(17)	C(3)-C(4)-O(4)-C(41)	-93.87(16)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-112.87(19)	C(4A)-C(4)-O(4)-C(41)	85.52(18)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	141.82(17)	Cr(1)-C(4)-O(4)-C(41)	177.87(11)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	115.12(19)	C(4)-O(4)-C(41)-C(42)	165.89(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-76.7(3)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-176.81(13)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	61.71(11)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	2.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	158.32(10)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	60.02(12)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-67.39(10)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-0.3(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-30.42(9)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	179.04(14)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-105.31(10)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-123.48(15)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-132.00(14)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	123.17(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	55.3(3)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-57.48(14)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-166.29(10)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	161.34(10)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-69.68(10)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-87.3(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	64.62(9)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	70.72(10)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	101.59(10)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-127.44(13)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	132.00(14)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-98.63(10)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	26.69(9)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-62.08(9)
C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	-90.72(19)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-26.68(9)
C(10A)-C(1)-O(1)-Si(1)	98.10(17)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-71.22(10)
Cr(1)-C(1)-O(1)-Si(1)	1.2(3)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	40.1(3)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	55.42(17)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-161.85(10)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(12)	-66.00(18)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	28.80(9)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(13)	175.05(16)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	65.36(9)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(16)	-47.39(17)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	100.75(10)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(16)	73.77(18)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	127.44(13)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(16)	-166.54(17)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	47.02(15)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(15)	75.32(18)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	158.3(2)
C(11)-Si(1)-C(13)-C(15)	-163.52(17)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-43.61(15)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(15)	-43.8(2)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	118.24(18)
O(1)-Si(1)-C(13)-C(14)	-166.73(14)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	147.04(16)

C(11)-Si(1)-C(13)-C(14)	-45.57(17)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-176.40(15)
C(12)-Si(1)-C(13)-C(14)	74.12(16)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-141.01(16)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-171.89(14)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-114.32(18)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.0(2)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-170.98(15)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	56.32(13)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	12.5(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	2.4(2)	Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-77.1(2)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(21)	173.27(14)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	9.1(2)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-129.42(14)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-167.35(15)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	131.80(14)	Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	102.98(16)
C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-57.31(13)	C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	5.0(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	155.64(11)	C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-174.85(15)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-122.39(10)	C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.6(3)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-30.09(13)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-2.8(3)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	100.88(10)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	1.7(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	129.96(14)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	2.8(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	63.66(9)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	-175.13(16)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	28.75(9)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-6.0(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	25.68(14)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	173.90(14)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	107.65(10)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	171.91(14)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-160.04(10)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-8.2(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.08(9)	C(8)-C(8A)-C(9)-N(9)	1.1(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-66.30(9)	C(4B)-C(8A)-C(9)-N(9)	-176.75(14)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-129.96(14)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	179.67(15)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-101.20(10)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	1.8(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-89.91(18)	C(10)-C(9)-N(9)-C(91)	-3.7(2)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-7.95(16)	C(8A)-C(9)-N(9)-C(91)	174.84(15)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(21)	84.36(17)	N(9)-C(9)-C(10)-C(10A)	-177.81(15)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-144.67(17)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	3.7(2)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-115.60(19)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-2.5(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	178.10(16)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	178.14(14)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	114.45(19)	C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-92.1(2)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(21)	143.20(17)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	172.85(14)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-85.64(18)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-3.9(2)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	88.50(19)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-130.75(14)

Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-178.97(13)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-7.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-4.4(2)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	175.44(13)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-178.52(14)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	48.58(13)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	52.82(13)	C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-56.39(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	174.96(15)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	126.85(13)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	0.8(2)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-2.4(2)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-127.84(15)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-173.40(14)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-57.20(13)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	131.16(14)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	128.66(14)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	178.25(13)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	65.49(11)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	7.3(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	153.47(10)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-48.18(13)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-69.9(3)	O(1)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-133.57(14)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-132.06(14)	C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	55.44(13)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-29.33(9)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	87.12(18)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-102.20(10)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-90.50(19)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-65.97(9)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	1.07(17)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-162.44(10)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	144.94(18)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-74.46(10)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-177.82(17)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	62.1(3)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-140.60(18)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	132.06(14)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	112.61(19)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	102.73(10)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-111.69(19)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	29.87(9)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-25.48(13)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	66.09(9)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	156.89(11)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-45.55(17)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-111.53(10)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(31)	42.43(17)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	32.34(9)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(31)	179.0(2)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	69.58(9)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-111.05(19)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	106.79(10)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(31)	116.89(19)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	135.71(14)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-140.38(17)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-161.19(11)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(31)	146.76(17)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	21.18(15)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(31)	-177.02(17)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	112.76(10)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-77.5(2)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-103.37(10)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	103.12(19)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-66.13(9)
Cr(1)-C(3)-C(31)-C(32)	9.8(2)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-28.92(9)

C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	-177.00(13)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-135.71(14)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	3.6(2)		

Hydrogen bonds for 32 [Å and °]

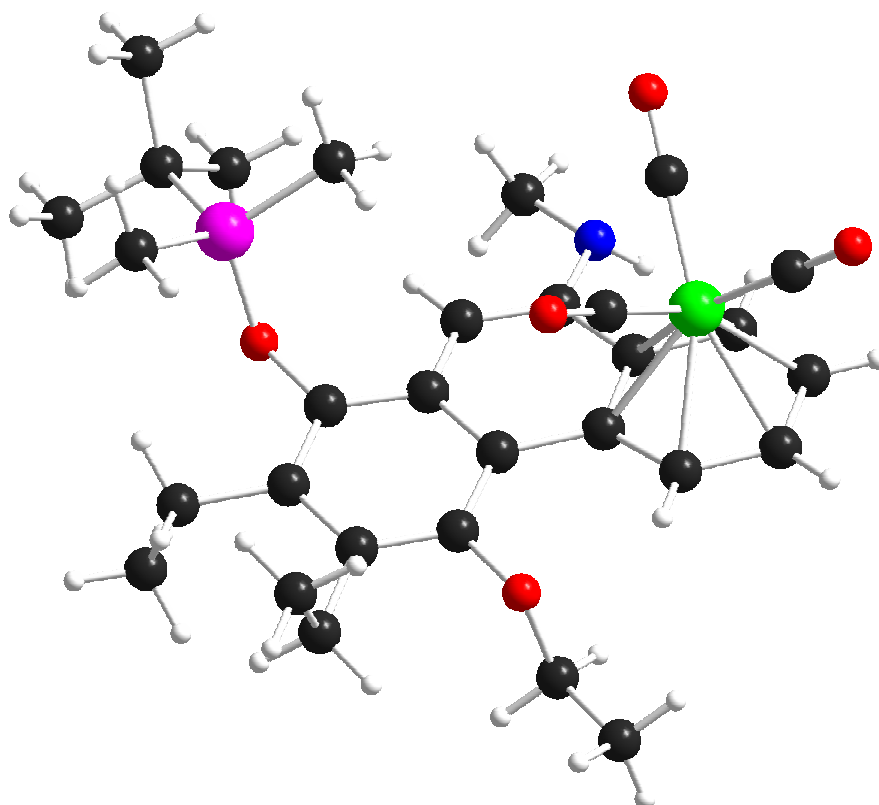
D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	$\angle DHA$
N(9)-H(9)...O(1B)#1	0.858(15)	2.405(17)	3.1604(19)	147.1(18)
C(6)-H(6)...O(1A)#2	0.95	2.59	3.371(2)	139.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,-y+1,-z+1

#2 -x+1,-y+2,-z+1

1.13. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[10-(N-methyl)amino-8-tert.-butyldimethylsilyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylphenanthren]chrom(0) (33)



Crystal data and structure refinement for 33

Empirical formula	C ₃₀ H ₃₉ CrNO ₅ Si
Formula weight	573.71
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 7.3110(2) Å α = 90° b = 36.1993(10) Å β = 94.599(2)° c = 11.2448(2) Å γ = 90°
Volume	2966.39(13) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.285 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.464 mm ⁻¹
F(000)	1216
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.05 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	3.01° to 25.03°
Limiting indices	-6 ≤ h ≤ 8, -40 ≤ k ≤ 43, -13 ≤ l ≤ 10
Reflections collected / unique	16350 / 5193 [R _{int} = 0.0493]
Completeness to θ = 25.00°	99.0 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5193 / 1 / 347
Goodness-of-fit on F ²	0.917
Final R indices [I > 2σ _I]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0814
R indices (all data)	R1 = 0.0775, wR2 = 0.0888
Largest diff. peak and hole	0.322 and -0.377 e. Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 33. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cr(1)	7691(1)	2326(1)	3400(1)	22(1)
C(1A)	6150(4)	2126(1)	4447(2)	28(1)
O(1A)	5199(3)	1997(1)	5107(2)	46(1)
C(1B)	7312(4)	2779(1)	4040(2)	29(1)
O(1B)	7055(3)	3069(1)	4457(2)	41(1)
C(1C)	5662(4)	2407(1)	2354(2)	34(1)
O(1C)	4369(3)	2463(1)	1723(2)	59(1)
C(1)	9526(4)	2272(1)	1943(2)	21(1)
C(2)	10398(4)	2496(1)	2812(2)	25(1)
C(3)	10628(4)	2367(1)	3999(2)	25(1)
C(4)	9999(4)	2018(1)	4280(2)	21(1)
C(4A)	9175(3)	1771(1)	3394(2)	17(1)
C(4B)	8498(4)	1401(1)	3654(2)	17(1)
C(5)	8826(4)	1213(1)	4768(2)	18(1)
O(5)	9857(2)	1381(1)	5711(1)	21(1)
C(51)	11808(4)	1319(1)	5702(2)	25(1)
C(52)	12723(4)	1496(1)	6812(2)	33(1)
C(6)	8126(4)	865(1)	4957(2)	18(1)
C(61)	8497(4)	685(1)	6177(2)	23(1)
C(62)	6938(4)	766(1)	6981(2)	33(1)
C(7)	6995(3)	689(1)	4055(2)	18(1)
C(71)	6311(4)	300(1)	4194(2)	22(1)
C(72)	7618(4)	16(1)	3721(2)	34(1)
C(8)	6620(3)	873(1)	2975(2)	16(1)
O(8)	5477(2)	706(1)	2085(1)	17(1)
Si(8)	3234(1)	803(1)	1851(1)	21(1)
C(81)	1925(4)	588(1)	3022(2)	32(1)
C(82)	2828(4)	1310(1)	1882(2)	30(1)
C(83)	2570(4)	591(1)	353(2)	27(1)

C(84)	2610(4)	169(1)	447(2)	39(1)
C(85)	3884(4)	718(1)	-564(2)	40(1)
C(86)	608(4)	716(1)	-78(3)	51(1)
C(8A)	7424(4)	1214(1)	2739(2)	17(1)
C(9)	7265(4)	1358(1)	1541(2)	18(1)
C(10)	8040(4)	1681(1)	1252(2)	18(1)
N(10)	7981(3)	1822(1)	90(2)	22(1)
H(10)	9010(30)	1916(7)	-50(20)	26
C(111)	7215(4)	1591(1)	-887(2)	31(1)
C(10A)	8933(3)	1908(1)	2194(2)	17(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 33

Cr(1)-C(1B)	1.821(3)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)	119.78(12)
Cr(1)-C(1C)	1.840(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)	88.30(10)
Cr(1)-C(1A)	1.842(3)	C(4)-Cr(1)-C(4A)	37.28(8)
Cr(1)-C(4)	2.194(3)	C(3)-Cr(1)-C(4A)	66.91(10)
Cr(1)-C(3)	2.204(3)	C(1)-Cr(1)-C(4A)	66.56(9)
Cr(1)-C(1)	2.208(2)	C(2)-Cr(1)-C(4A)	78.94(10)
Cr(1)-C(2)	2.223(3)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)	36.73(8)
Cr(1)-C(10A)	2.270(2)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	179.2(3)
Cr(1)-C(4A)	2.284(3)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	179.3(3)
Cr(1)-Z(Ar)	1.726(2)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	178.2(3)
C(1A)-O(1A)	1.155(3)	C(2)-C(1)-C(10A)	122.2(2)
C(1B)-O(1B)	1.170(3)	C(2)-C(1)-Cr(1)	72.35(14)
C(1C)-O(1C)	1.154(3)	C(10A)-C(1)-Cr(1)	73.86(14)
C(1)-C(2)	1.386(3)	C(1)-C(2)-C(3)	119.0(3)
C(1)-C(10A)	1.421(3)	C(1)-C(2)-Cr(1)	71.20(16)
C(2)-C(3)	1.412(3)	C(3)-C(2)-Cr(1)	70.65(15)
C(3)-C(4)	1.391(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.0(2)
C(4)-C(4A)	1.434(3)	C(4)-C(3)-Cr(1)	71.19(16)
C(4A)-C(10A)	1.435(3)	C(2)-C(3)-Cr(1)	72.14(16)

C(4A)-C(4B)	1.465(3)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.4(2)
C(4B)-C(8A)	1.417(3)	C(3)-C(4)-Cr(1)	71.94(16)
C(4B)-C(5)	1.428(3)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	74.79(15)
C(5)-C(6)	1.382(3)	C(4)-C(4A)-C(10A)	116.9(2)
C(5)-O(5)	1.390(3)	C(4)-C(4A)-C(4B)	124.0(2)
O(5)-C(51)	1.445(3)	C(10A)-C(4A)-C(4B)	119.1(2)
C(51)-C(52)	1.510(3)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	67.93(14)
C(6)-C(7)	1.410(3)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)	71.08(14)
C(6)-C(61)	1.523(3)	C(4B)-C(4A)-Cr(1)	129.46(17)
C(61)-C(62)	1.538(3)	C(8A)-C(4B)-C(5)	116.9(2)
C(7)-C(8)	1.392(3)	C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.0(2)
C(7)-C(71)	1.506(3)	C(5)-C(4B)-C(4A)	125.1(2)
C(71)-C(72)	1.529(3)	C(6)-C(5)-O(5)	117.7(2)
C(8)-O(8)	1.389(3)	C(6)-C(5)-C(4B)	122.1(2)
C(8)-C(8A)	1.402(3)	O(5)-C(5)-C(4B)	120.2(2)
O(8)-Si(8)	1.6770(18)	C(5)-O(5)-C(51)	113.76(18)
Si(8)-C(82)	1.858(3)	O(5)-C(51)-C(52)	107.5(2)
Si(8)-C(81)	1.860(2)	C(5)-C(6)-C(7)	120.4(2)
Si(8)-C(83)	1.879(3)	C(5)-C(6)-C(61)	119.1(2)
C(83)-C(84)	1.532(4)	C(7)-C(6)-C(61)	120.4(2)
C(83)-C(85)	1.535(4)	C(6)-C(61)-C(62)	111.2(2)
C(83)-C(86)	1.545(4)	C(8)-C(7)-C(6)	118.3(2)
C(8A)-C(9)	1.441(3)	C(8)-C(7)-C(71)	119.6(2)
C(9)-C(10)	1.349(3)	C(6)-C(7)-C(71)	122.0(2)
C(10)-N(10)	1.401(3)	C(7)-C(71)-C(72)	111.8(2)
C(10)-C(10A)	1.455(3)	O(8)-C(8)-C(7)	119.1(2)
N(10)-C(111)	1.456(3)	O(8)-C(8)-C(8A)	118.8(2)
N(10)-H(10)	0.852(16)	C(7)-C(8)-C(8A)	122.0(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	88.25(13)	C(8)-O(8)-Si(8)	123.12(14)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)	88.93(12)	O(8)-Si(8)-C(82)	111.06(11)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)	88.17(13)	O(8)-Si(8)-C(81)	110.70(11)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	114.59(12)	C(82)-Si(8)-C(81)	107.93(12)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	157.04(12)	O(8)-Si(8)-C(83)	103.53(11)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	89.91(11)	C(82)-Si(8)-C(83)	112.96(12)

C(1B)-Cr(1)-C(3)	89.67(12)	C(81)-Si(8)-C(83)	110.67(13)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	154.23(11)	C(84)-C(83)-C(85)	109.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	117.47(11)	C(84)-C(83)-C(86)	109.0(3)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.88(9)	C(85)-C(83)-C(86)	108.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	119.65(11)	C(84)-C(83)-Si(8)	110.08(18)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	92.69(11)	C(85)-C(83)-Si(8)	110.48(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	151.41(11)	C(86)-C(83)-Si(8)	109.20(19)
C(4)-Cr(1)-C(1)	78.35(9)	C(8)-C(8A)-C(4B)	120.1(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)	66.27(10)	C(8)-C(8A)-C(9)	119.6(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	92.05(11)	C(4B)-C(8A)-C(9)	120.2(2)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	117.21(11)	C(10)-C(9)-C(8A)	122.4(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	154.62(12)	C(9)-C(10)-N(10)	124.0(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)	66.68(10)	C(9)-C(10)-C(10A)	119.2(2)
C(3)-Cr(1)-C(2)	37.21(9)	N(10)-C(10)-C(10A)	116.8(2)
C(1)-Cr(1)-C(2)	36.45(9)	C(10)-N(10)-C(111)	118.3(2)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	156.58(11)	C(10)-N(10)-H(10)	111.2(17)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)	93.74(11)	C(111)-N(10)-H(10)	112.1(16)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	114.44(11)	C(1)-C(10A)-C(4A)	119.4(2)
C(4)-Cr(1)-C(10A)	66.38(9)	C(1)-C(10A)-C(10)	120.4(2)
C(3)-Cr(1)-C(10A)	78.46(10)	C(4A)-C(10A)-C(10)	120.2(2)
C(1)-Cr(1)-C(10A)	36.98(9)	C(1)-C(10A)-Cr(1)	69.16(14)
C(2)-Cr(1)-C(10A)	66.31(9)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)	72.19(13)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	151.71(11)	C(10)-C(10A)-Cr(1)	129.39(18)

Torsion angles [°] for 33

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-133(24)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-65.01(15)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	139(98)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	109.1(3)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-18(24)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-62.4(2)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-44(24)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	24.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	47(24)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	116.6(3)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-40(24)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	145.4(2)

C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	46(24)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-141.5(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	19(24)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-177.6(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	72(27)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4B)	-112.6(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-16(27)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	168.9(2)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-106(27)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-8.0(3)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-134(27)	Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	80.7(3)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	164(27)	C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-10.7(4)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-171(100)	C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	172.4(2)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	167(27)	Cr(1)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-98.9(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-101(27)	C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-0.5(4)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-38(11)	C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	179.2(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	51(11)	C(8A)-C(4B)-C(5)-O(5)	-179.5(2)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	137(10)	C(4A)-C(4B)-C(5)-O(5)	0.1(4)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-123(10)	C(6)-C(5)-O(5)-C(51)	93.6(3)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-157(100)	C(4B)-C(5)-O(5)-C(51)	-87.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-129(11)	C(5)-O(5)-C(51)-C(52)	-176.5(2)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	166(100)	O(5)-C(5)-C(6)-C(7)	176.9(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	138(11)	C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-2.2(4)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	45.5(2)	O(5)-C(5)-C(6)-C(61)	0.5(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	134.97(18)	C(4B)-C(5)-C(6)-C(61)	-178.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-133.9(2)	C(5)-C(6)-C(61)-C(62)	93.1(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-66.35(17)	C(7)-C(6)-C(61)-C(62)	-83.3(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-29.63(16)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.4(4)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-132.4(2)	C(61)-C(6)-C(7)-C(8)	176.7(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-103.59(17)	C(5)-C(6)-C(7)-C(71)	175.7(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	177.83(16)	C(61)-C(6)-C(7)-C(71)	-7.9(4)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-92.65(18)	C(8)-C(7)-C(71)-C(72)	84.4(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-1.5(3)	C(6)-C(7)-C(71)-C(72)	-90.9(3)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	66.02(16)	C(6)-C(7)-C(8)-O(8)	-178.6(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	102.74(17)	C(71)-C(7)-C(8)-O(8)	5.9(3)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	132.4(2)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	4.2(4)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	28.78(14)	C(71)-C(7)-C(8)-C(8A)	-171.2(2)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-3.1(4)	C(7)-C(8)-O(8)-Si(8)	97.3(2)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	53.9(2)	C(8A)-C(8)-O(8)-Si(8)	-85.5(2)

C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-57.0(2)	C(8)-O(8)-Si(8)-C(82)	45.3(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-141.70(17)	C(8)-O(8)-Si(8)-C(81)	-74.6(2)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-52.6(2)	C(8)-O(8)-Si(8)-C(83)	166.78(18)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	126.5(3)	O(8)-Si(8)-C(83)-C(84)	69.9(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	102.33(17)	C(82)-Si(8)-C(83)-C(84)	-169.8(2)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	131.5(2)	C(81)-Si(8)-C(83)-C(84)	-48.7(2)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	29.03(15)	O(8)-Si(8)-C(83)-C(85)	-51.2(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	65.32(16)	C(82)-Si(8)-C(83)-C(85)	69.0(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	86.76(17)	C(81)-Si(8)-C(83)-C(85)	-169.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	175.85(17)	O(8)-Si(8)-C(83)-C(86)	-170.5(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-5.1(3)	C(82)-Si(8)-C(83)-C(86)	-50.3(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.21(15)	C(81)-Si(8)-C(83)-C(86)	70.9(2)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-131.5(2)	O(8)-C(8)-C(8A)-C(4B)	175.8(2)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-102.51(17)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-7.0(4)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-66.22(16)	O(8)-C(8)-C(8A)-C(9)	-8.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.6(4)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	168.4(2)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	54.7(2)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	5.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-54.1(2)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-174.7(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	134.50(16)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-170.4(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-140.2(3)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	9.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	45.88(18)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	-178.6(2)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-102.61(16)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	-3.2(4)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-131.7(2)	C(8A)-C(9)-C(10)-N(10)	177.2(2)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-65.83(15)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	-5.5(4)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-29.17(14)	C(9)-C(10)-N(10)-C(111)	-6.9(4)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-93.82(17)	C(10A)-C(10)-N(10)-C(111)	175.7(2)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-8.5(3)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	2.5(4)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	177.55(16)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-53.8(2)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	131.7(2)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-179.4(2)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	29.06(15)	Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	124.3(2)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	65.84(15)	C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	56.3(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	102.51(16)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	0.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	2.6(4)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	177.7(2)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	57.8(2)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	52.4(2)

C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-55.2(2)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-177.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-51.66(18)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-0.4(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	134.5(3)	Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-125.8(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-140.44(16)	C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-51.8(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	65.81(15)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	125.3(2)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	29.46(14)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	-170.9(2)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	102.67(16)	N(10)-C(10)-C(10A)-C(1)	6.6(3)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	132.3(2)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	7.3(4)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	176.09(14)	N(10)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-175.3(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	2.2(3)	C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-83.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	87.31(15)	N(10)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	93.6(3)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-132.3(2)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-4.7(4)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-66.45(15)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	89.50(17)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-102.79(15)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	179.20(16)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-29.58(13)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-102.38(17)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-3.1(4)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-65.69(16)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	53.3(2)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-28.64(15)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	179.9(2)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-132.4(2)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-123.6(2)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	127.6(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-56.4(2)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-138.11(17)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-7.5(3)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-48.42(18)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-179.01(15)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	30.00(15)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-92.09(16)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	66.69(15)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	28.87(14)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	132.4(2)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	101.90(16)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	103.75(16)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	65.85(15)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-117.6(3)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	130.9(2)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-23.3(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-138.4(2)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	66.4(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	50.14(18)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	144.8(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	137.05(17)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-178.5(2)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-130.9(2)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-112.8(3)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-101.99(16)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-141.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-28.96(15)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	114.8(3)

Hydrogen bonds for 33 [Å and °]

D-H...A	<i>d</i>_{D-H}	<i>d</i>_{H...A}	<i>d</i>_{D...A}	∠_{DHA}
N(10)-H(10)...O(1B)#1	0.852(16)	2.337(18)	3.142(3)	158(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$

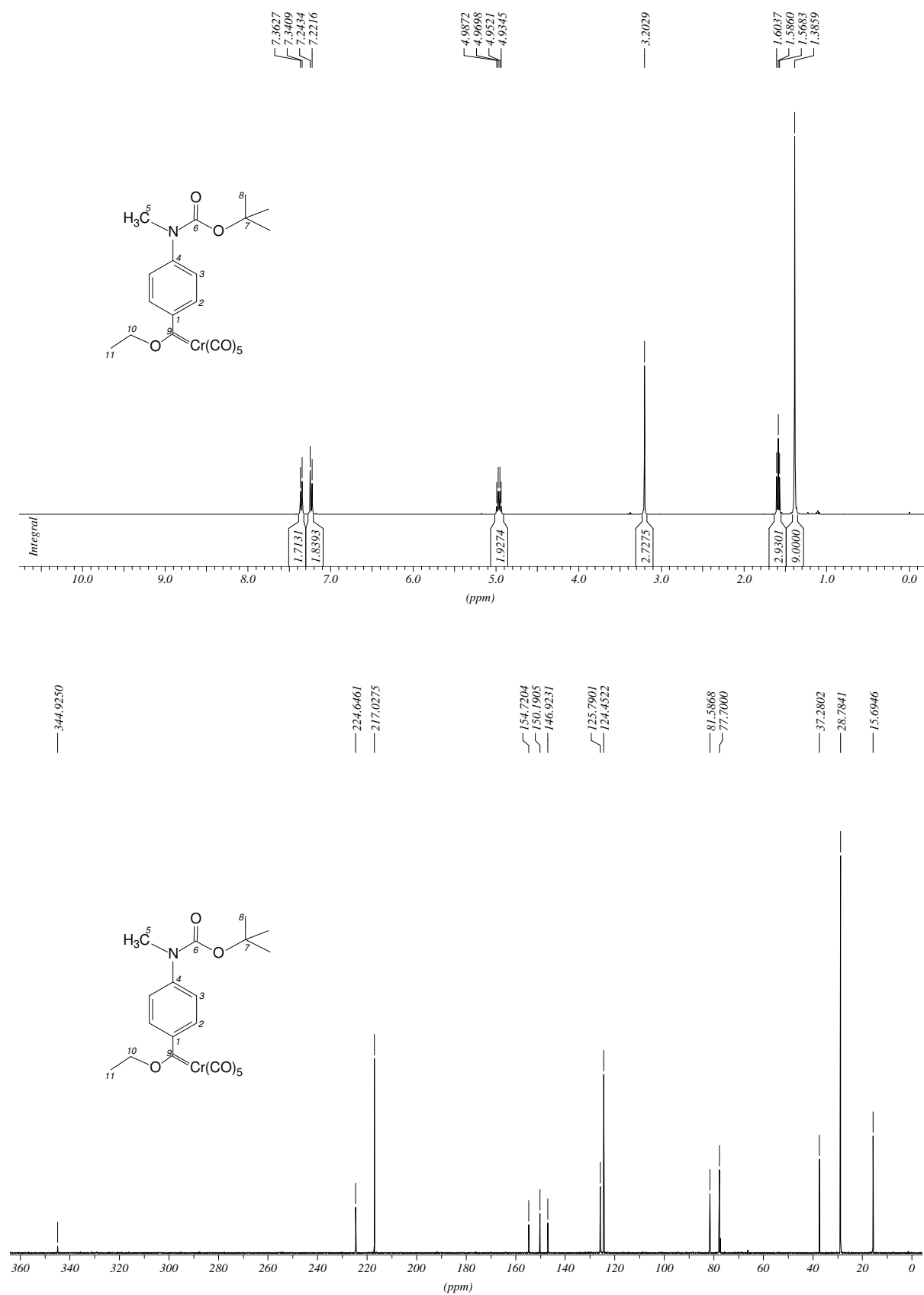
2. Ausgewählte NMR-Spektren

Verbindung 5	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 400 MHz)	352
	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 100 MHz)	352
Verbindung 7	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz)	353
	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz)	353
	DEPT135 (CDCl ₃ , 125 MHz)	354
Verbindung 8	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz)	354
	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz)	354
	DEPT135 (CDCl ₃ , 125 MHz)	354
Verbindung 9	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 400 MHz)	356
	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 100 MHz)	356
Verbindung 10	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz)	357
	¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	357
Verbindung 11	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz)	358
	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz)	358
Verbindung 12	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 400 MHz)	359
	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 100 MHz)	359
Verbindung 13	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz)	360
Verbindung 14	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	360
	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz)	360
	DEPT135 (CDCl ₃ , 125 MHz)	360
Verbindung 15	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz)	362
	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz)	362

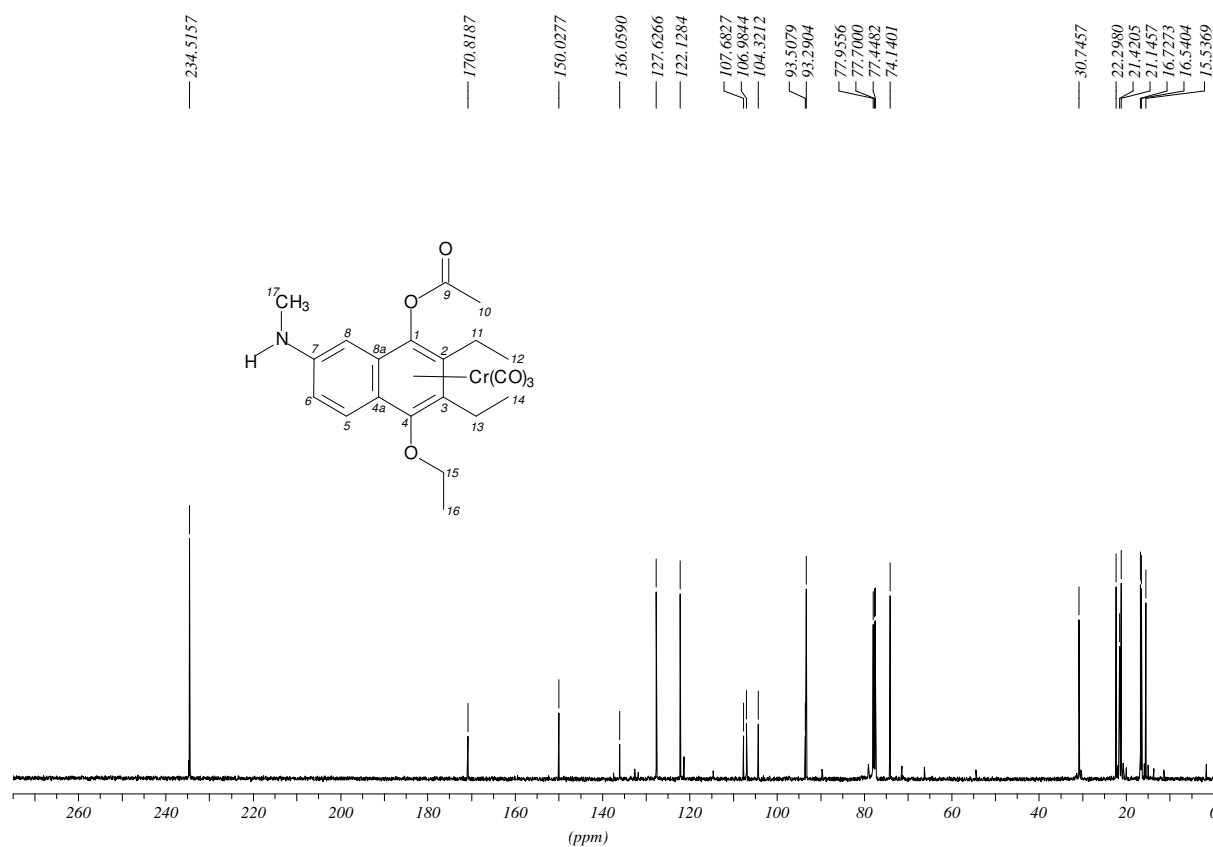
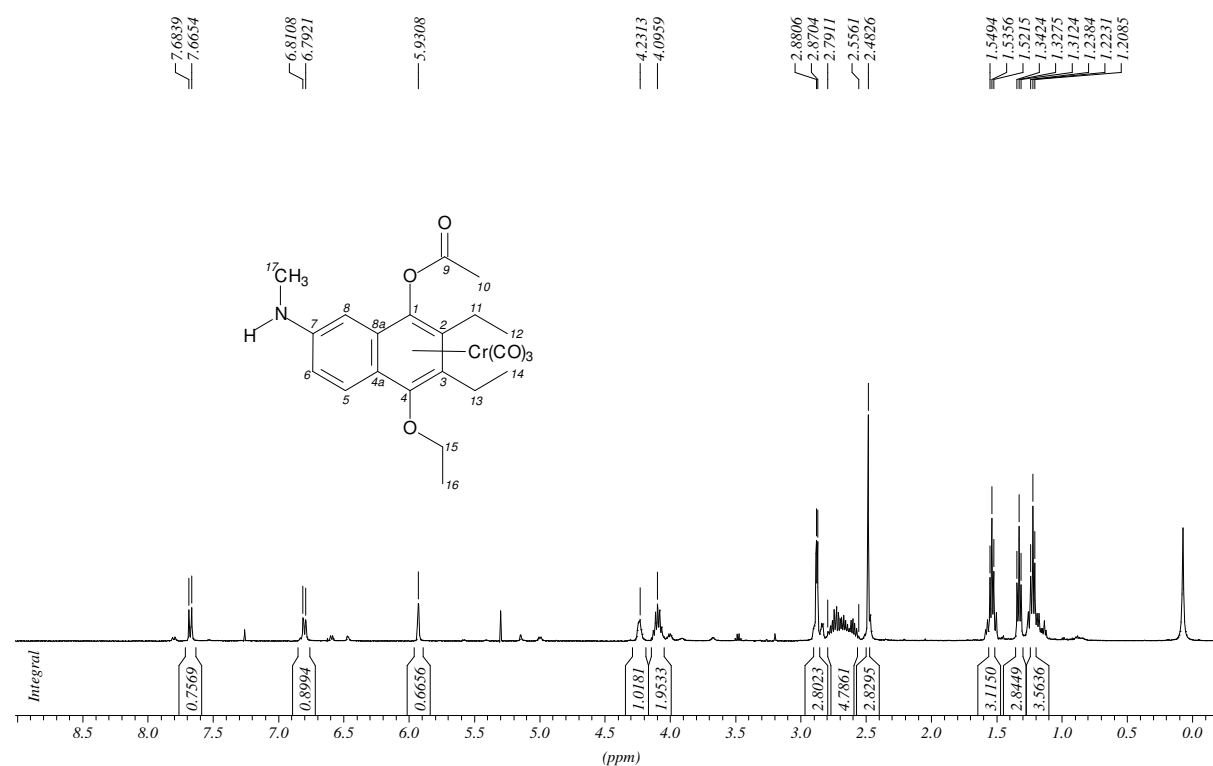
Verbindung 16	^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz)	363
	^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz)	363
Verbindung 17	^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz)	364
Verbindung 18	^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz)	364
Verbindung 19	^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz)	365
	^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz)	365
Verbindung 20	^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz)	366
	DEPT135 (CDCl_3 , 75 MHz)	366
Verbindung 22	^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz)	367
	^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz)	367
Verbindung 23	^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz)	368
	^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz)	368
Verbindung 24	^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz)	369
	^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz)	369
Verbindung 27	^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz)	370
	DEPT135 (CDCl_3 , 125 MHz)	370
Verbindung 29-OL	^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz)	371
Verbindung 29	^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz)	371
	^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz)	371
	DEPT135 (CD_2Cl_2 , 75 MHz)	371
Verbindung 30-OL	^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz)	373

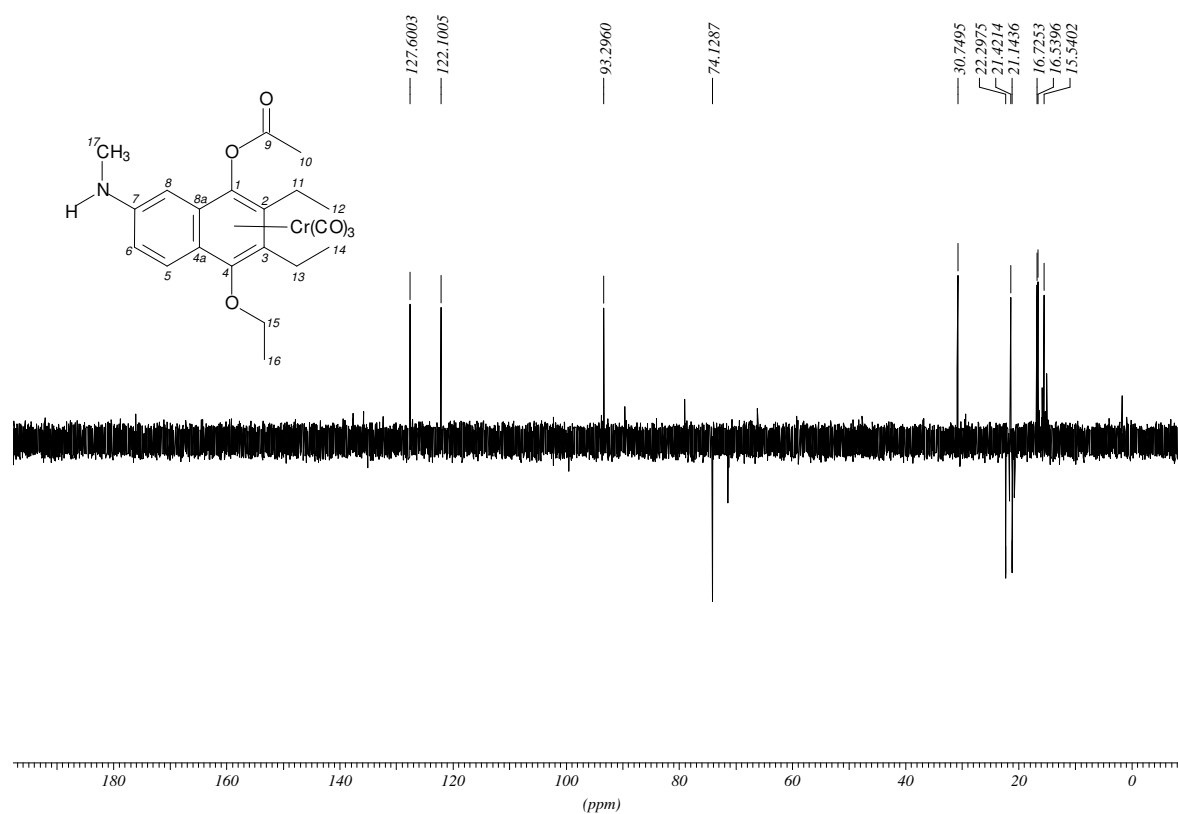
Verbindung 30	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	373
	¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	373
	DEPT135 (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	373
Verbindung 31	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 500 MHz)	375
	¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	375
	DEPT135 (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	376
Verbindung 32	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 500 MHz)	376
	¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	376
	DEPT135 (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	376
Verbindung 33	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 500 MHz)	378
	¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	378
	DEPT135 (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	379
Verbindung 34	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 500 MHz)	379
	¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	379
	DEPT135 (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	379
Verbindung 39	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz)	381
	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz)	381
Verbindung 40	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 500 MHz)	382
	¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	382
Verbindung 41	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 500 MHz)	383
	¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	383
	DEPT135 (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	384
Verbindung 42	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 500 MHz)	384
	¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	384
	DEPT135 (CD ₂ Cl ₂ , 125 MHz)	384

2.1. Pentacarbonyl[(4-(*N*-methyl-*N*-*tert*-butyloxycarbonyl)aminophenyl)ethoxy-carben]chrom(0) (5)

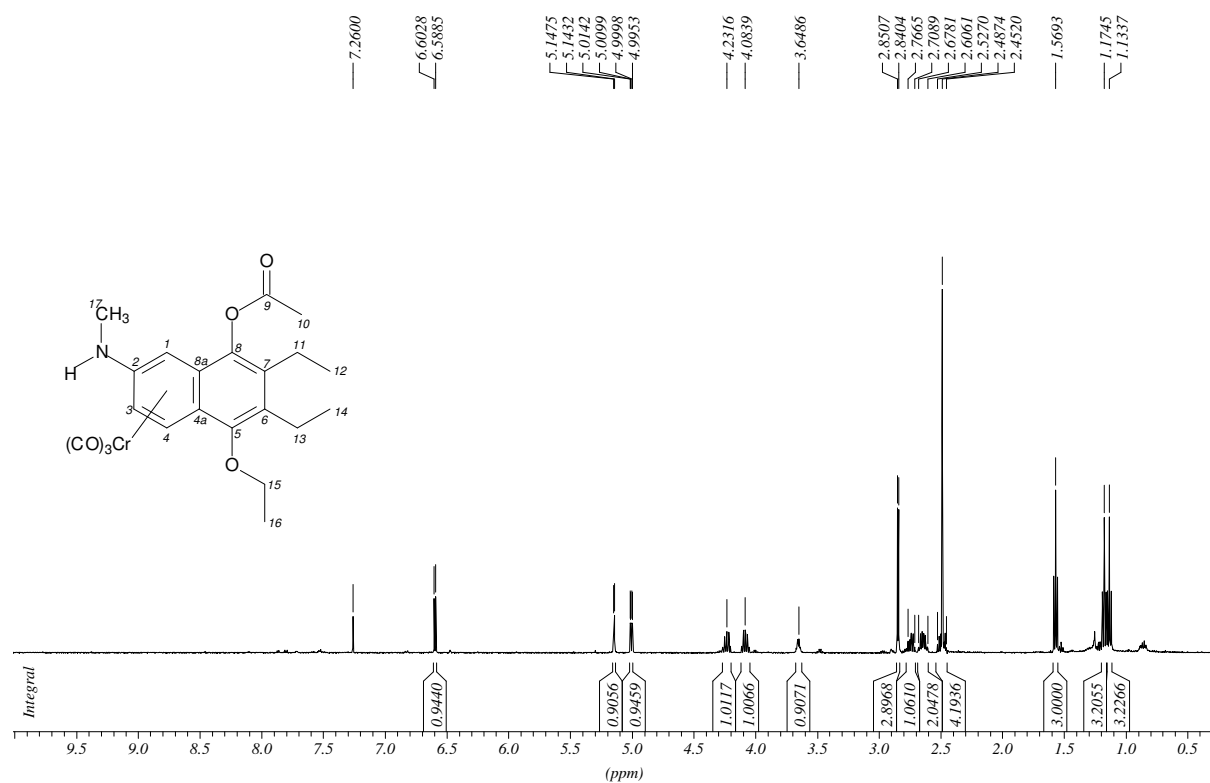


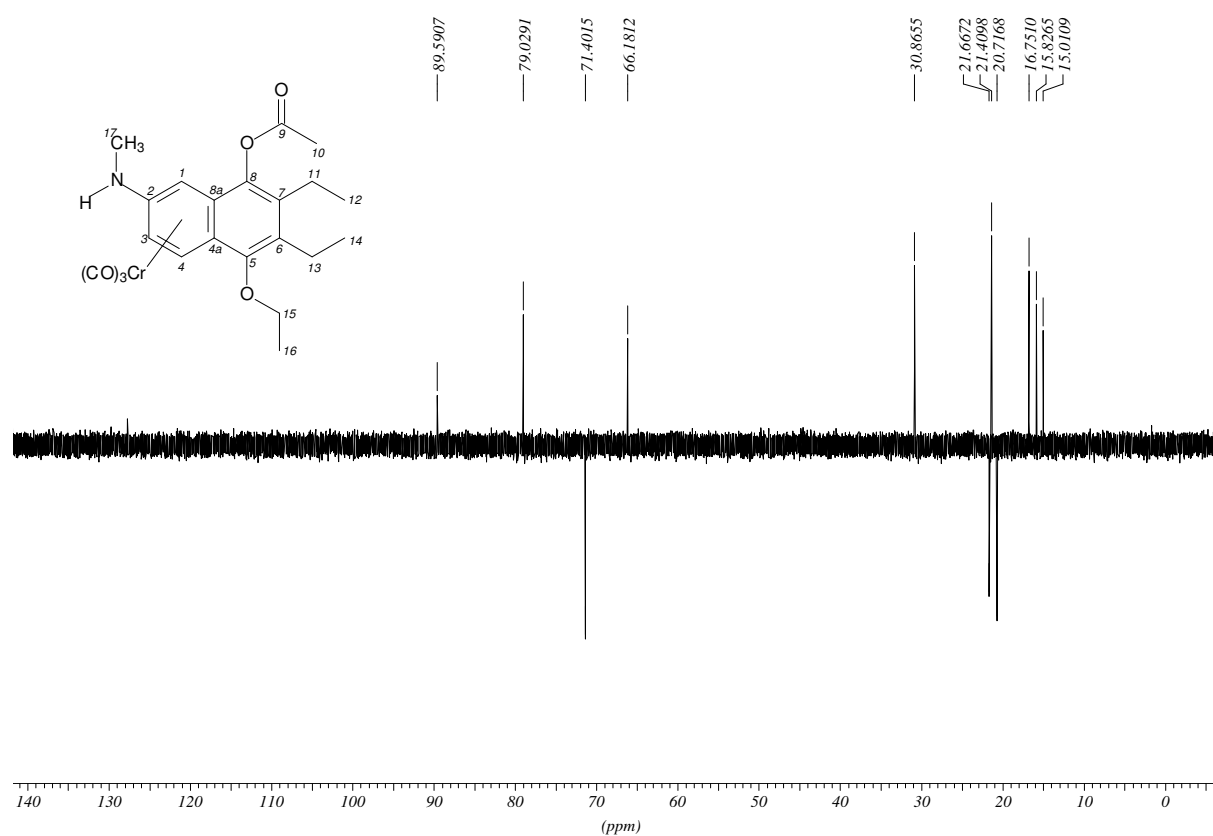
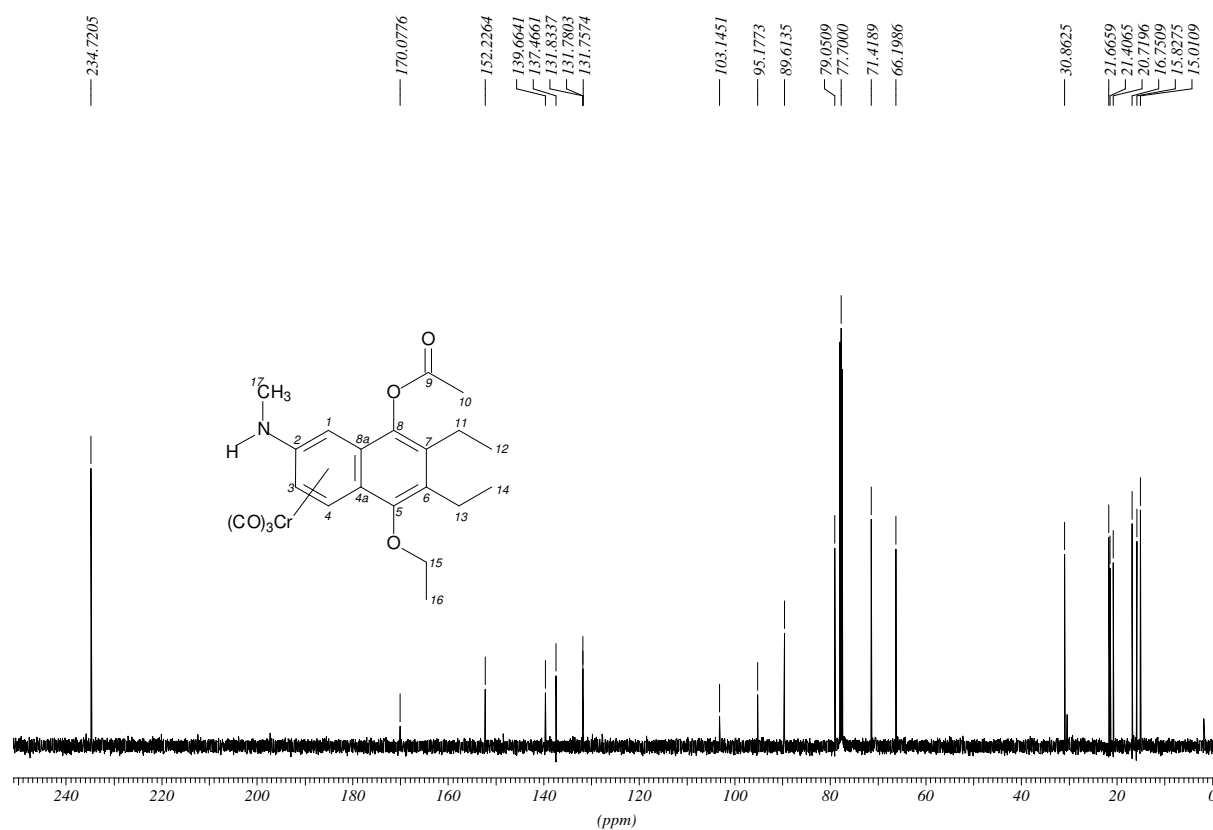
2.2. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-1-acetoxy-4-ethoxy-2,3-diethylnaphthalen]chrom(0) (7)



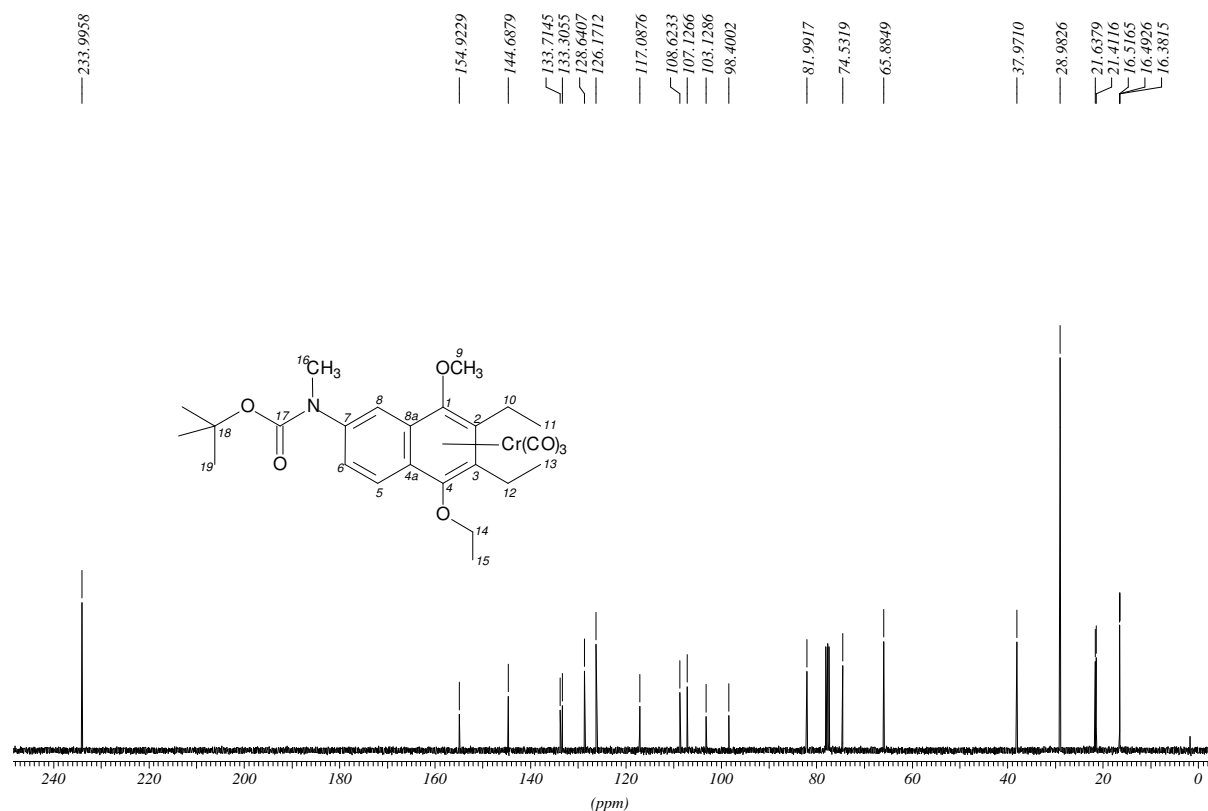
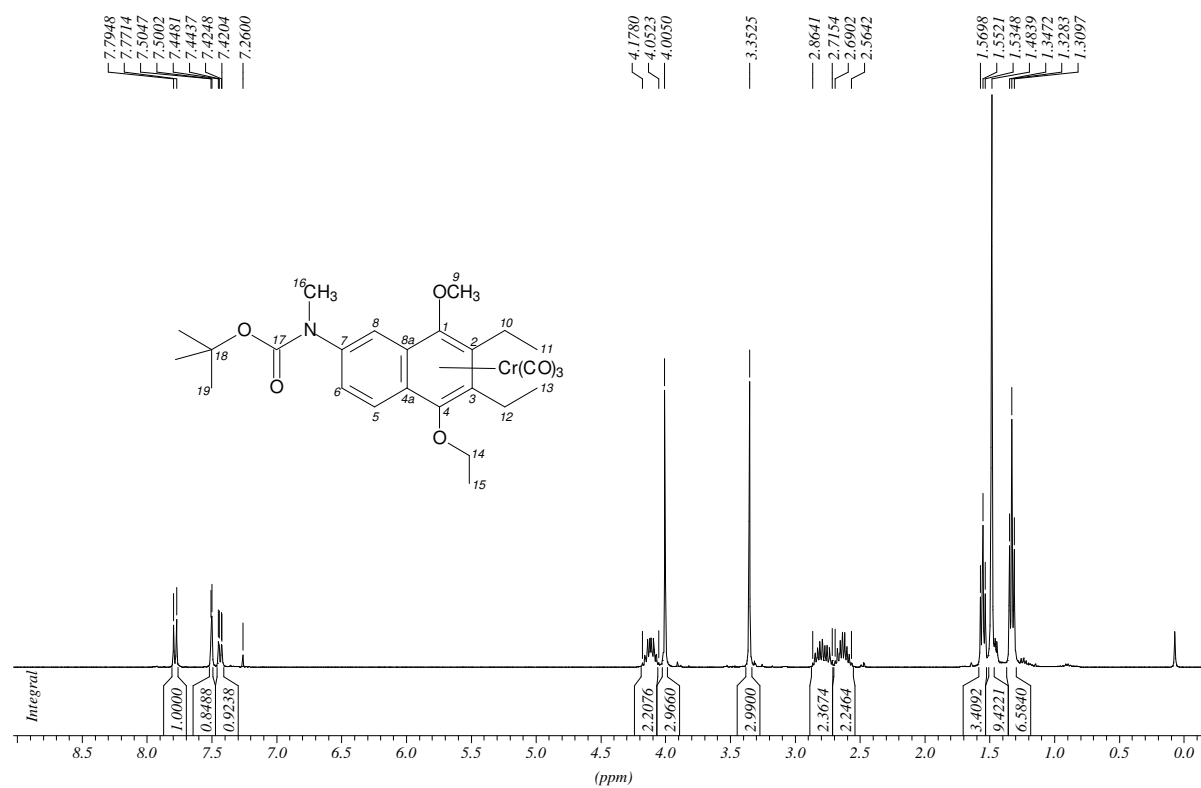


2.3. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-8-acetoxy-5-ethoxy-6,7-diethylnaphthalen]chrom(0) (8)

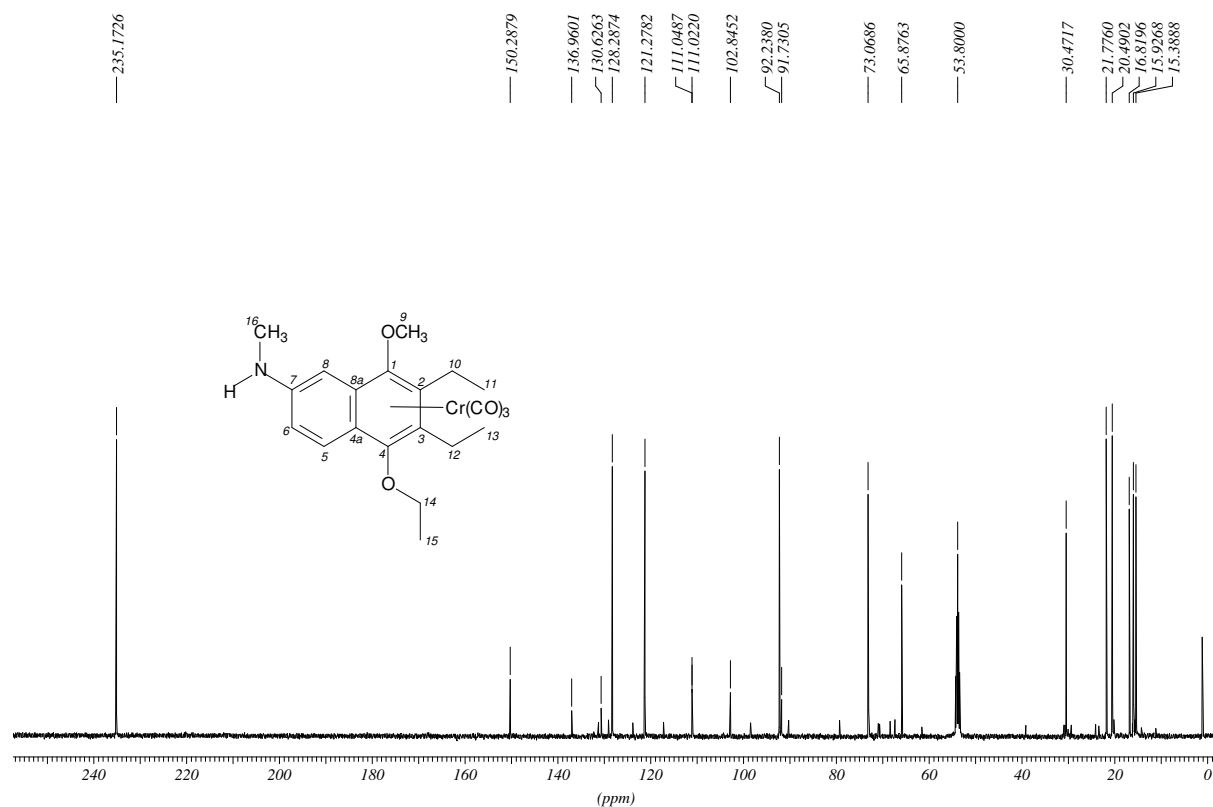
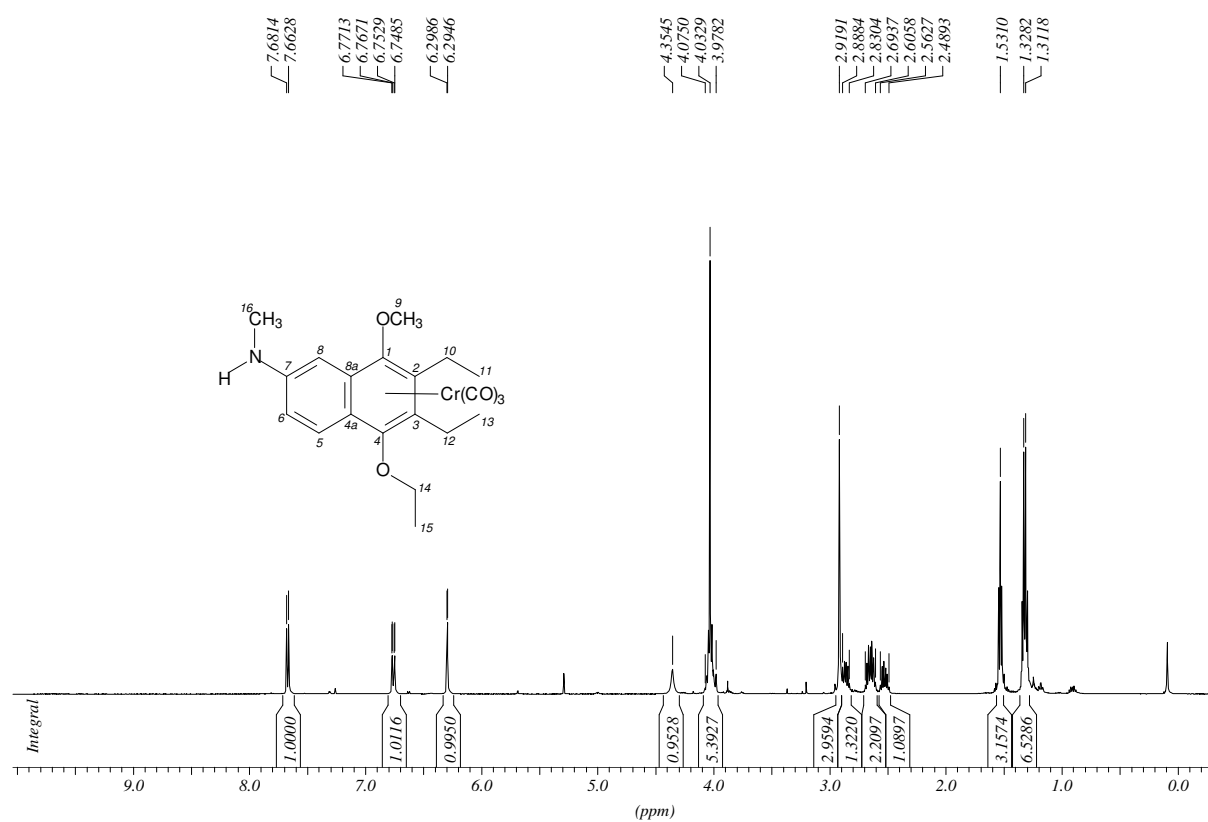




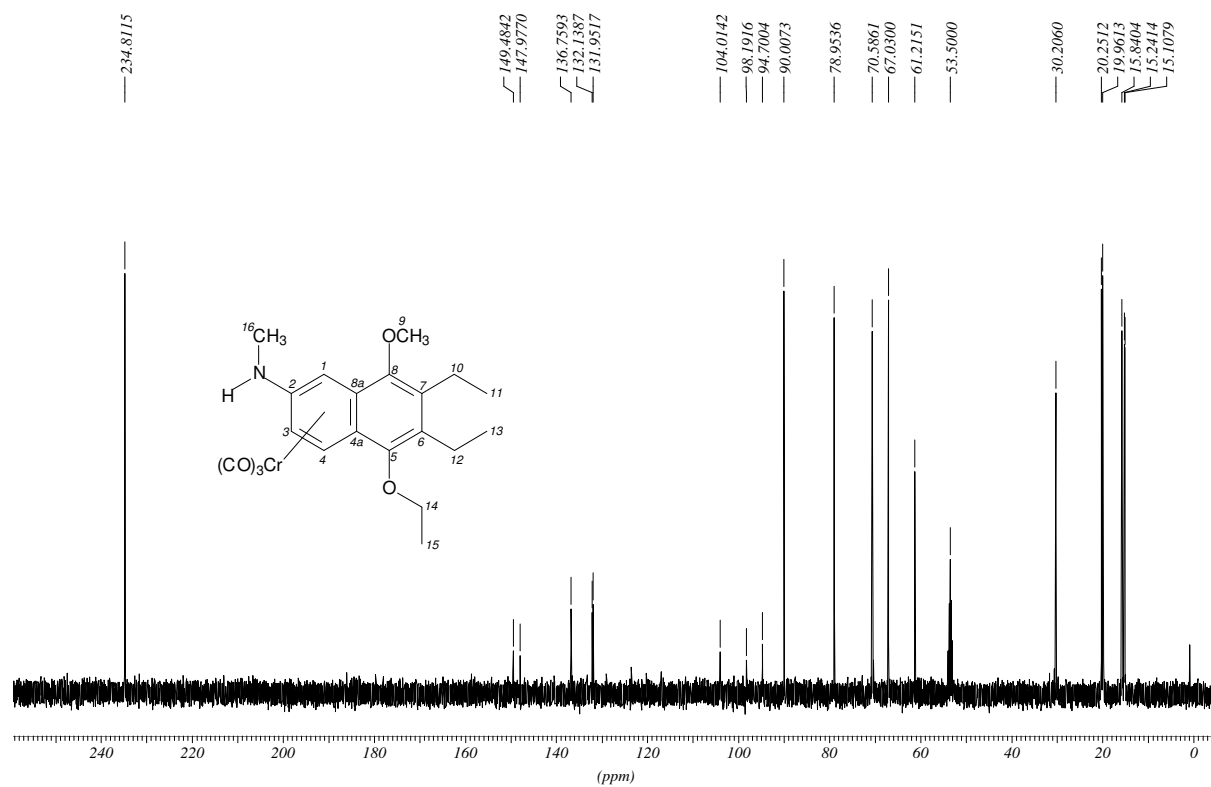
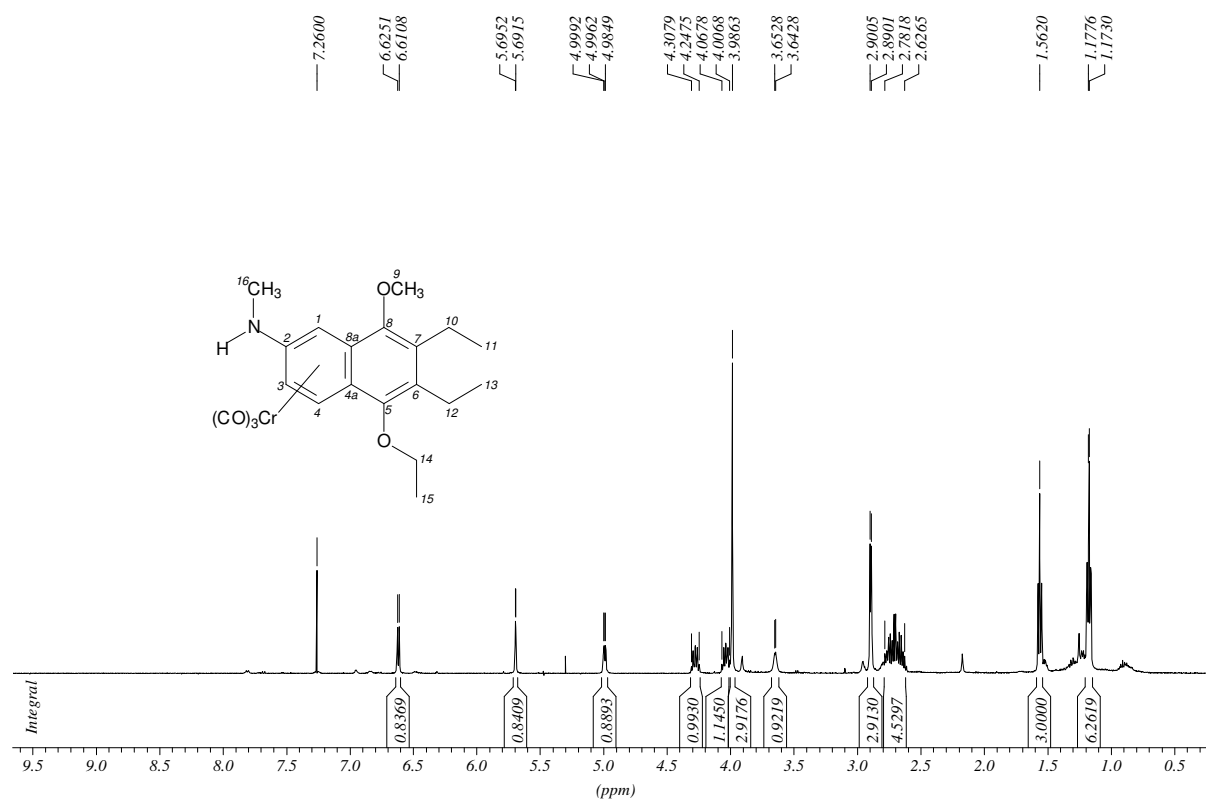
2.4. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(*N*-*tert*-butyloxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (9)

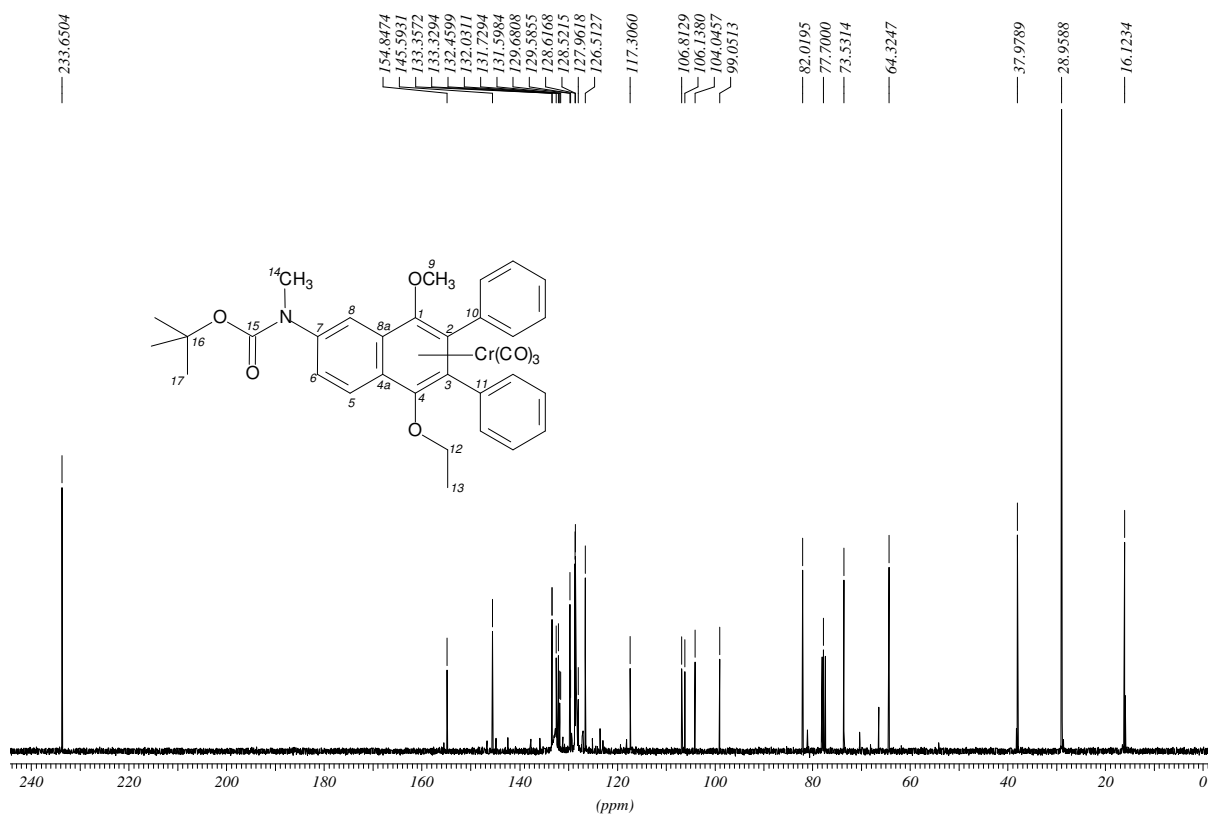
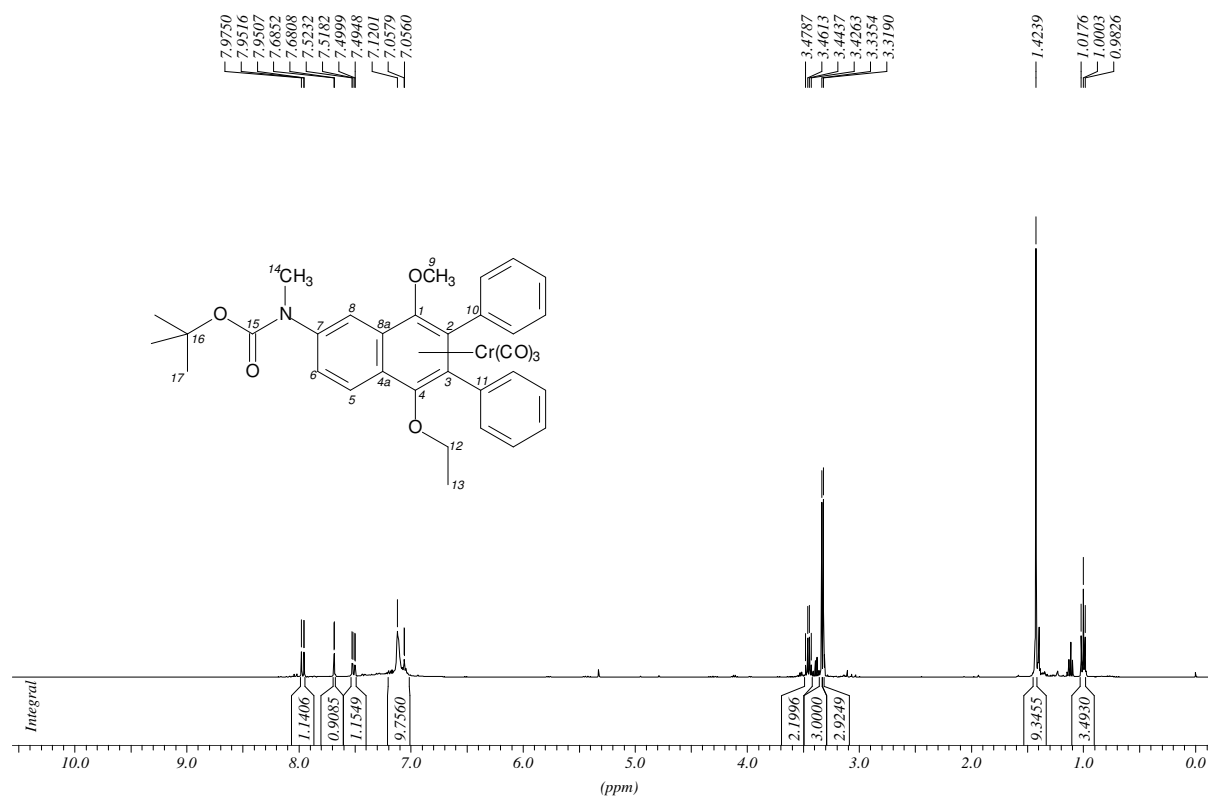


2.5. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (10)

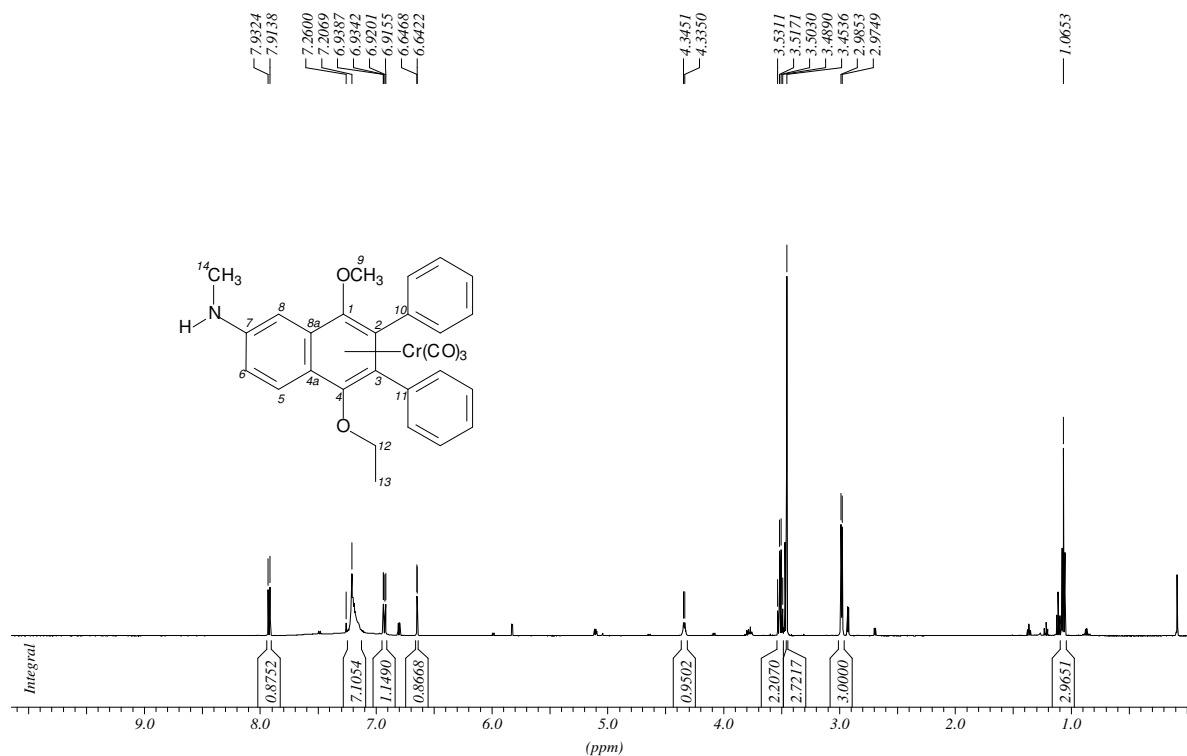


2.6. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (11)

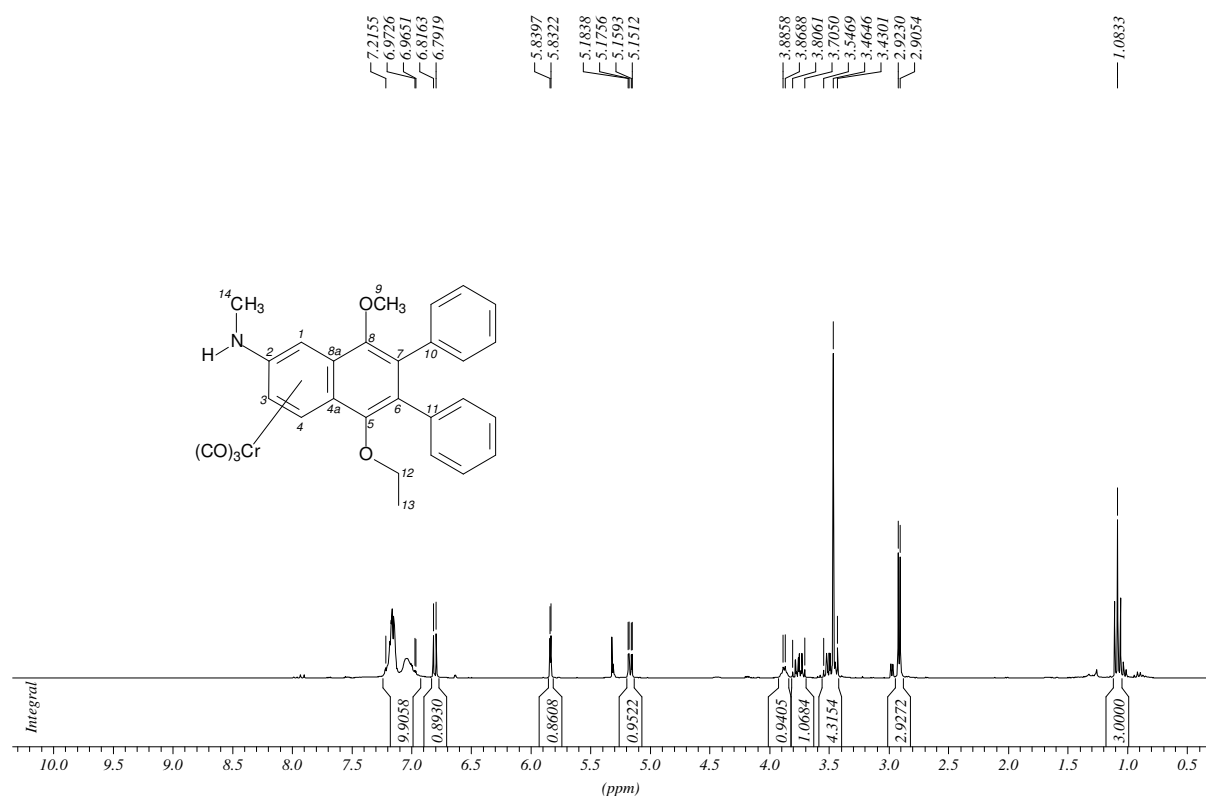


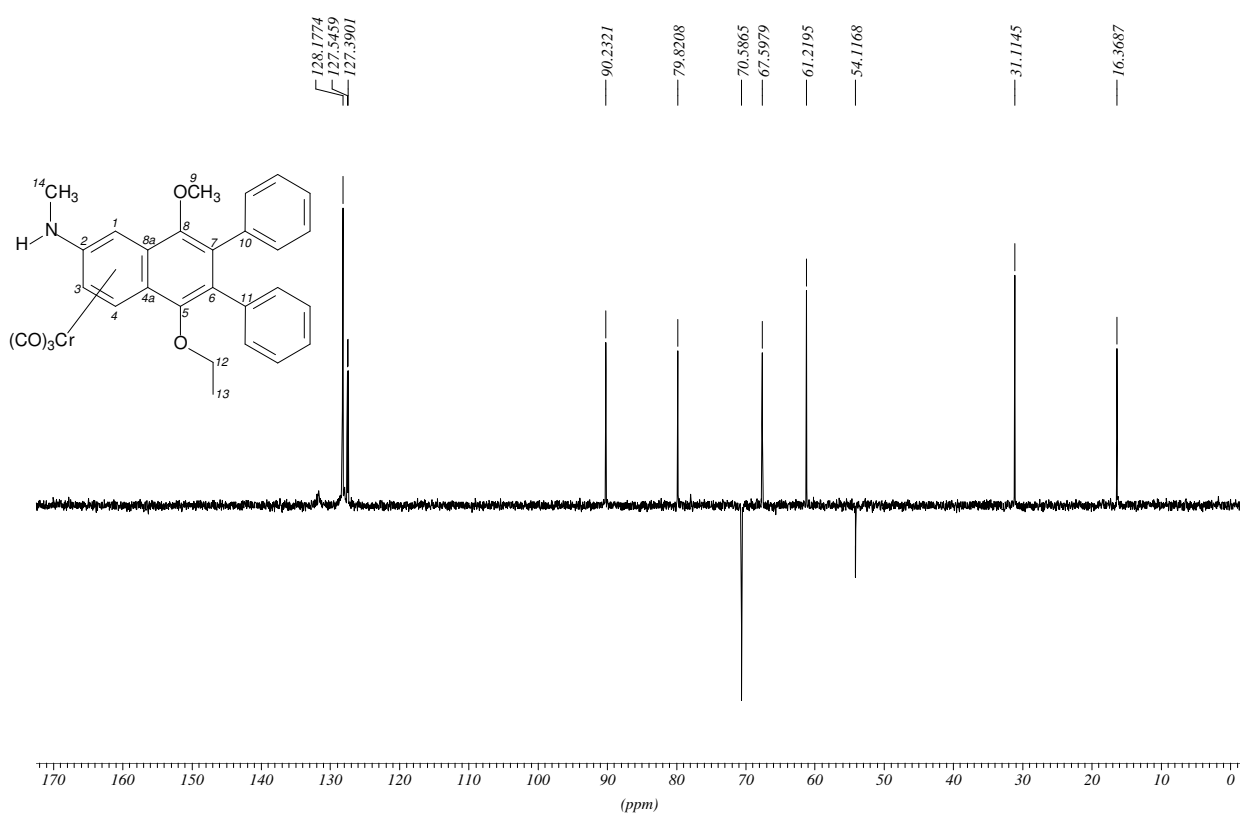
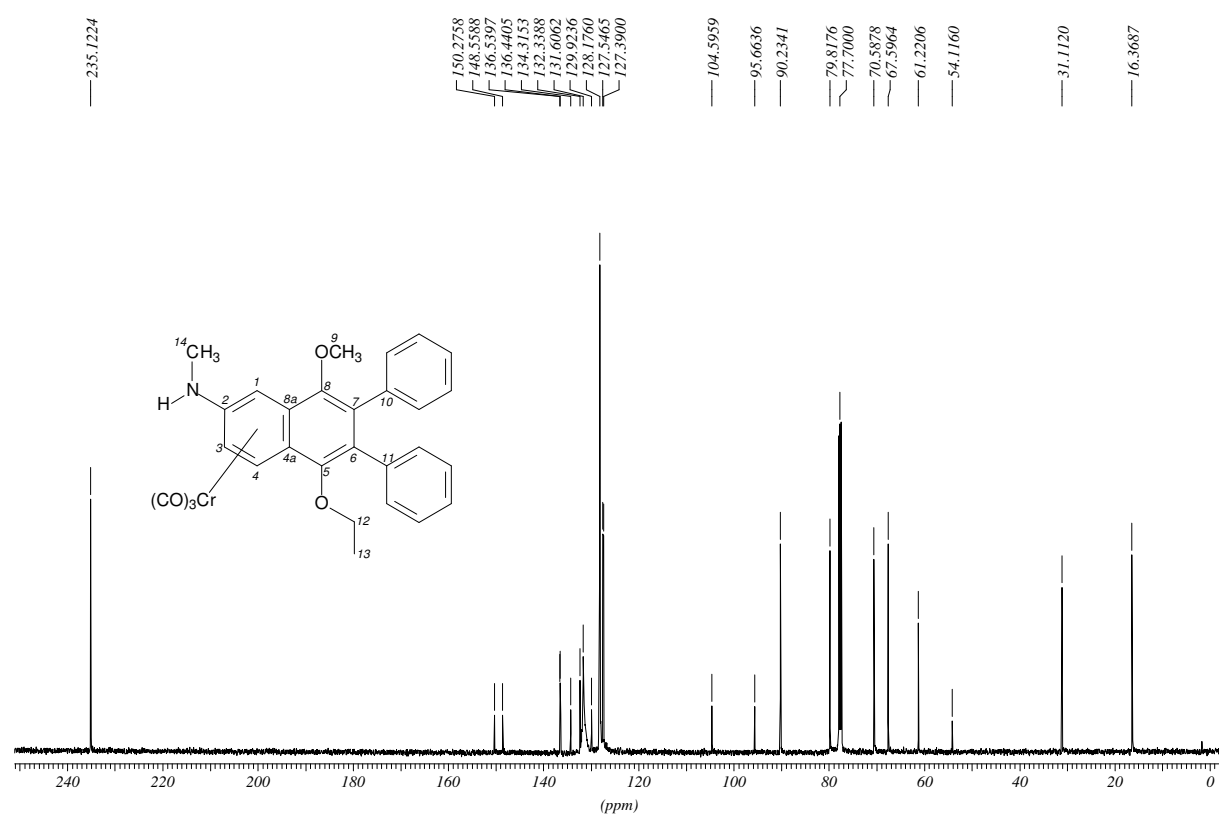
2.7. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(*N*-*tert*-butyloxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-1-methoxy-2,3-diphenylnaphthalen]chrom(0) (12)

2.8. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diphenyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (13)

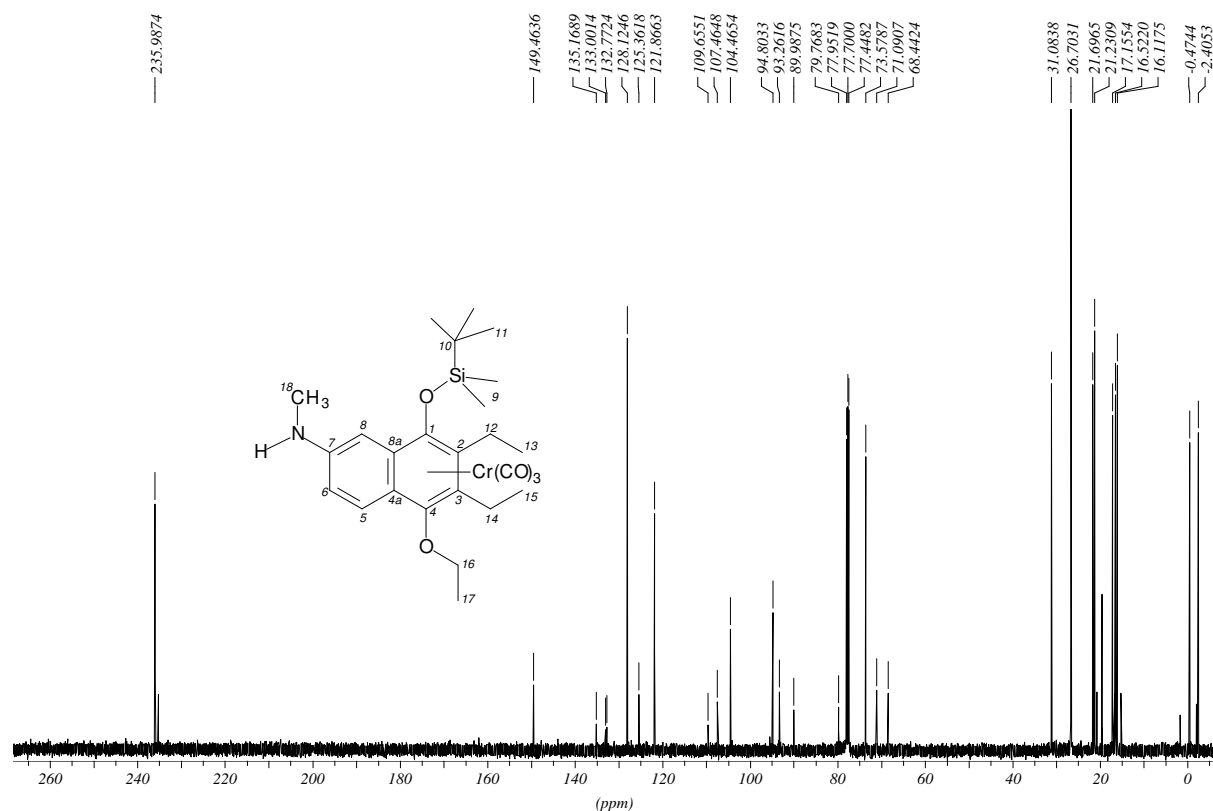
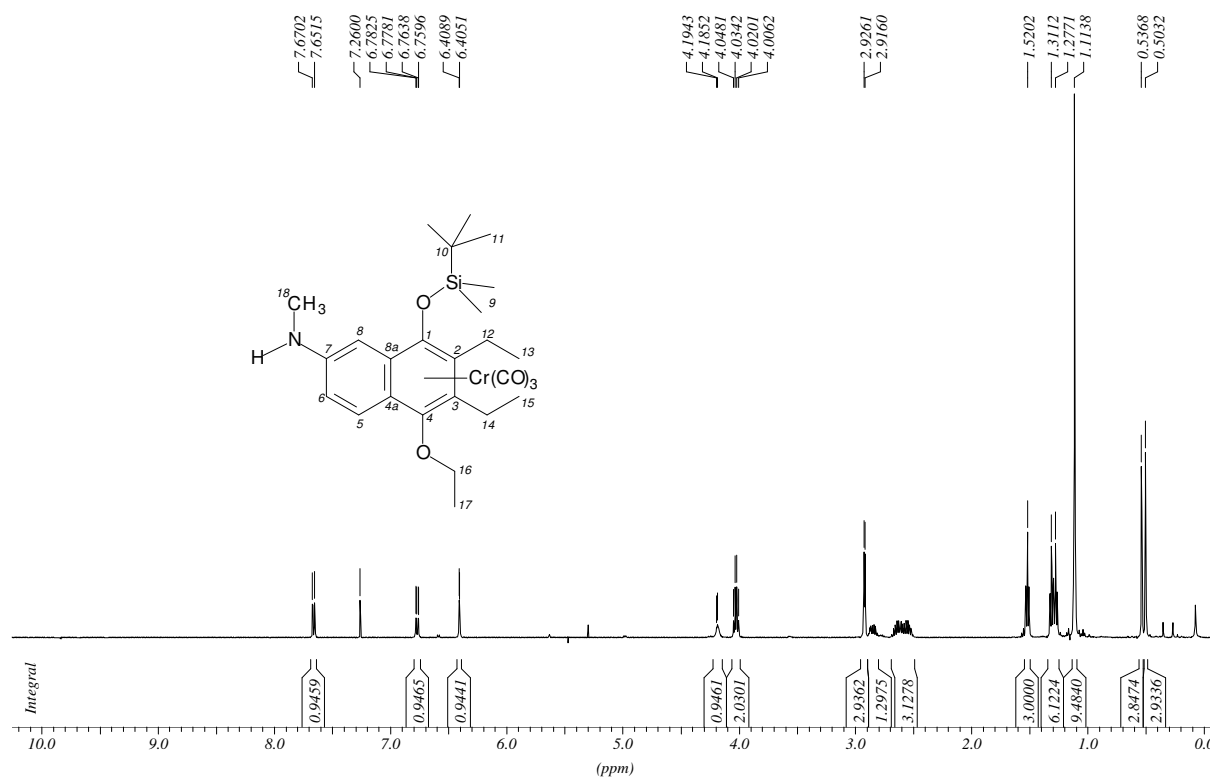


2.9. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-5-ethoxy-8-methoxy-6,7-diphenylnaphthalen]chrom(0) (14)

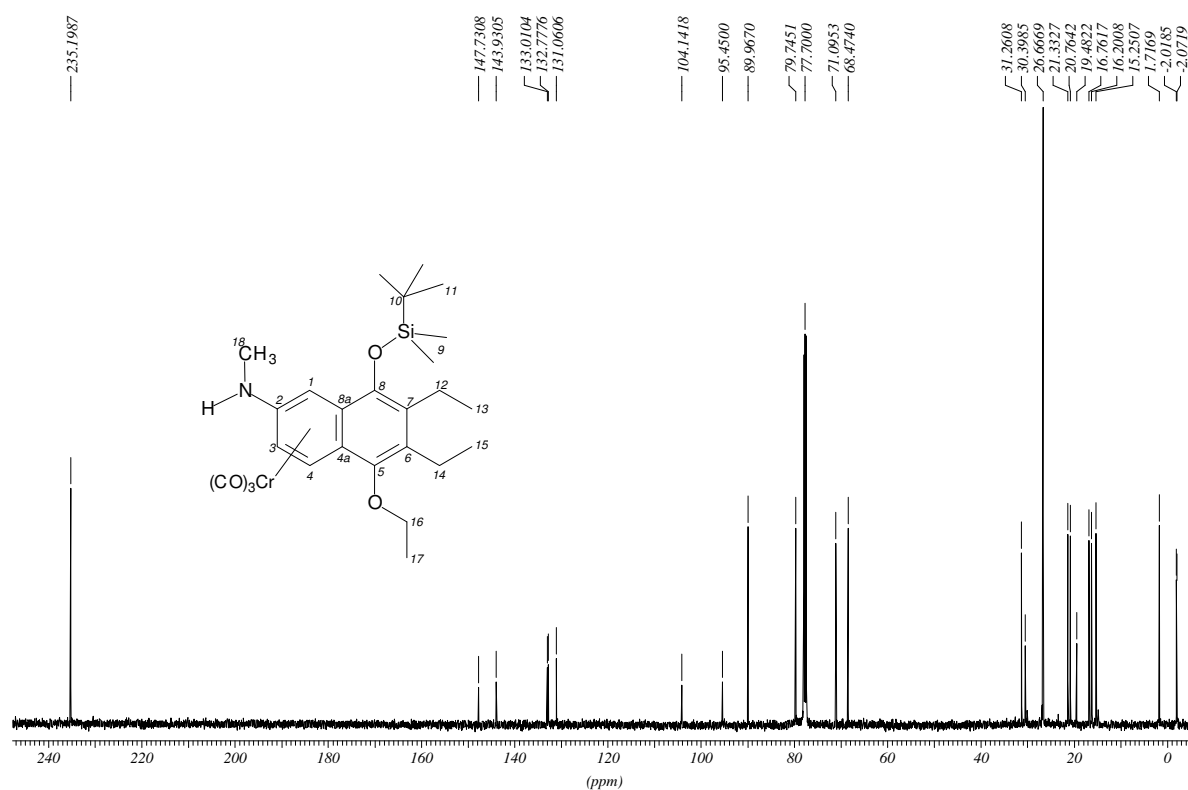




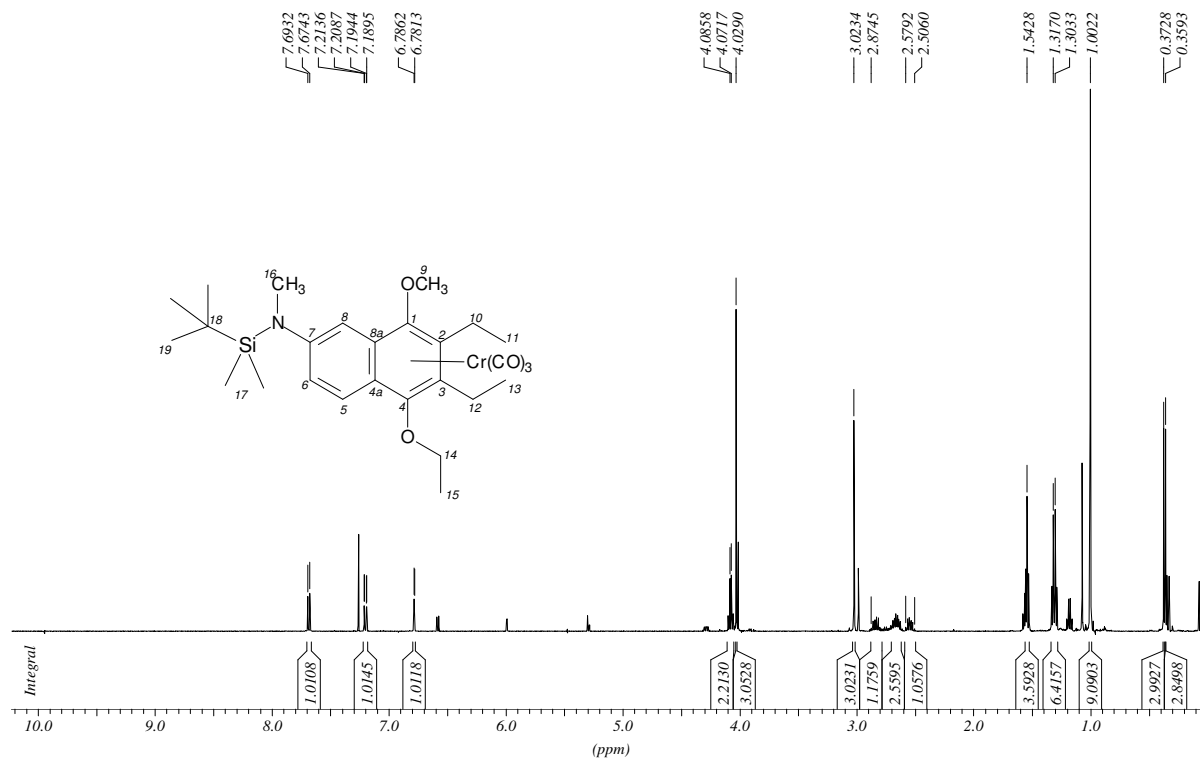
2.10. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(N-methyl)amino-1-tert.-butyldimethylsilyloxy-4-ethoxy-2,3-diethylnaphthalen]chrom(0) (15)



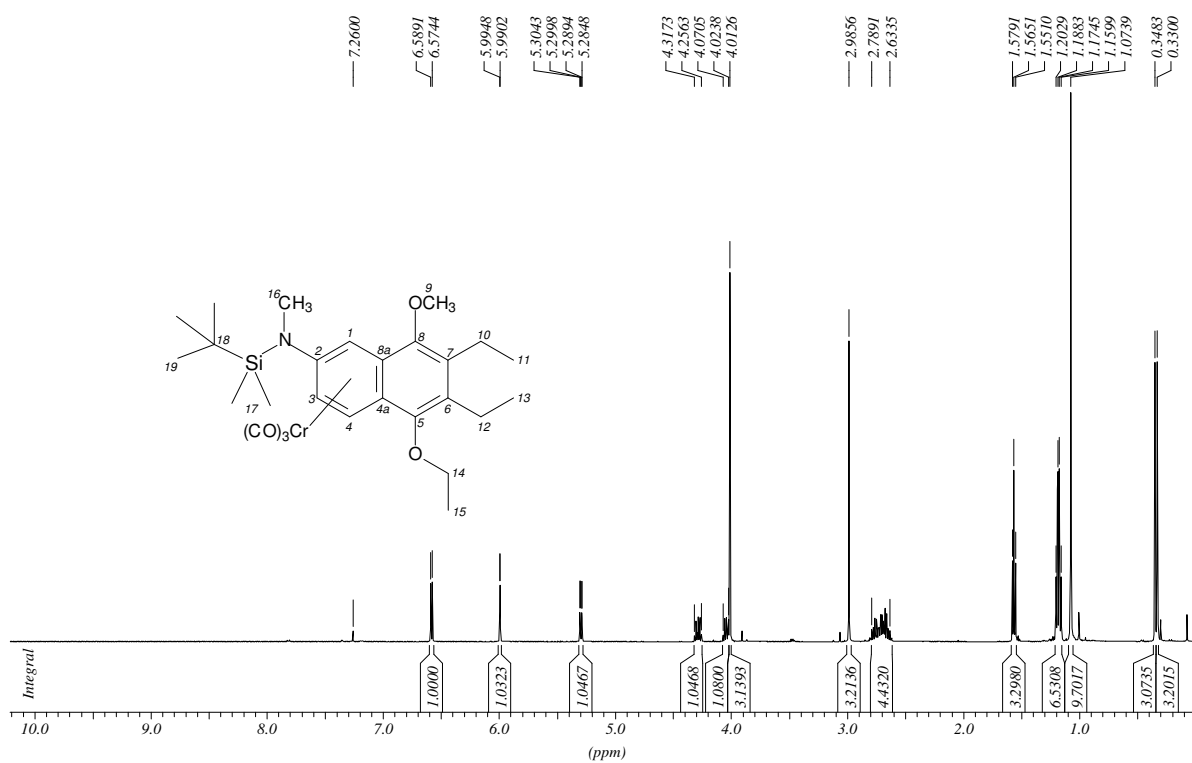
2.11. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(N-methyl)amino-8-tert.-butyldimethylsilyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylnaphthalen]chrom(0) (16)



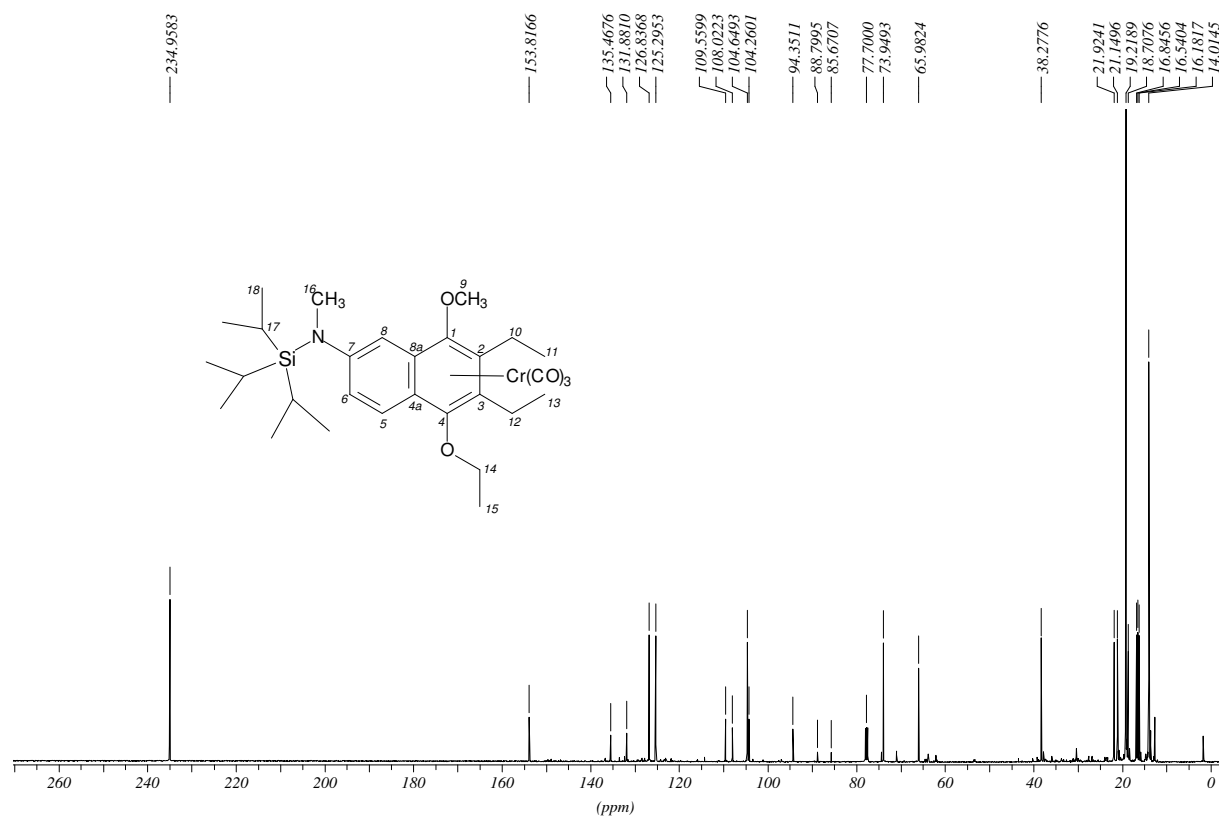
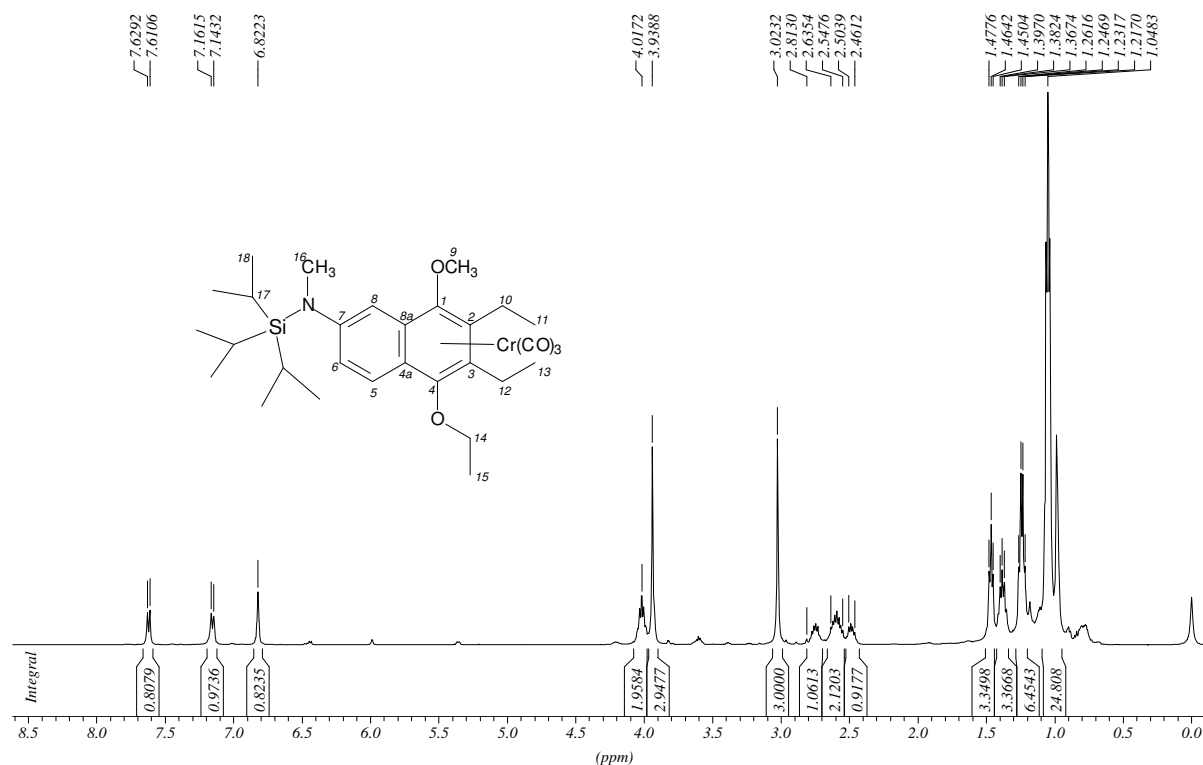
2.12. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(*N*-tert.-butyldimethylsilyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (17)



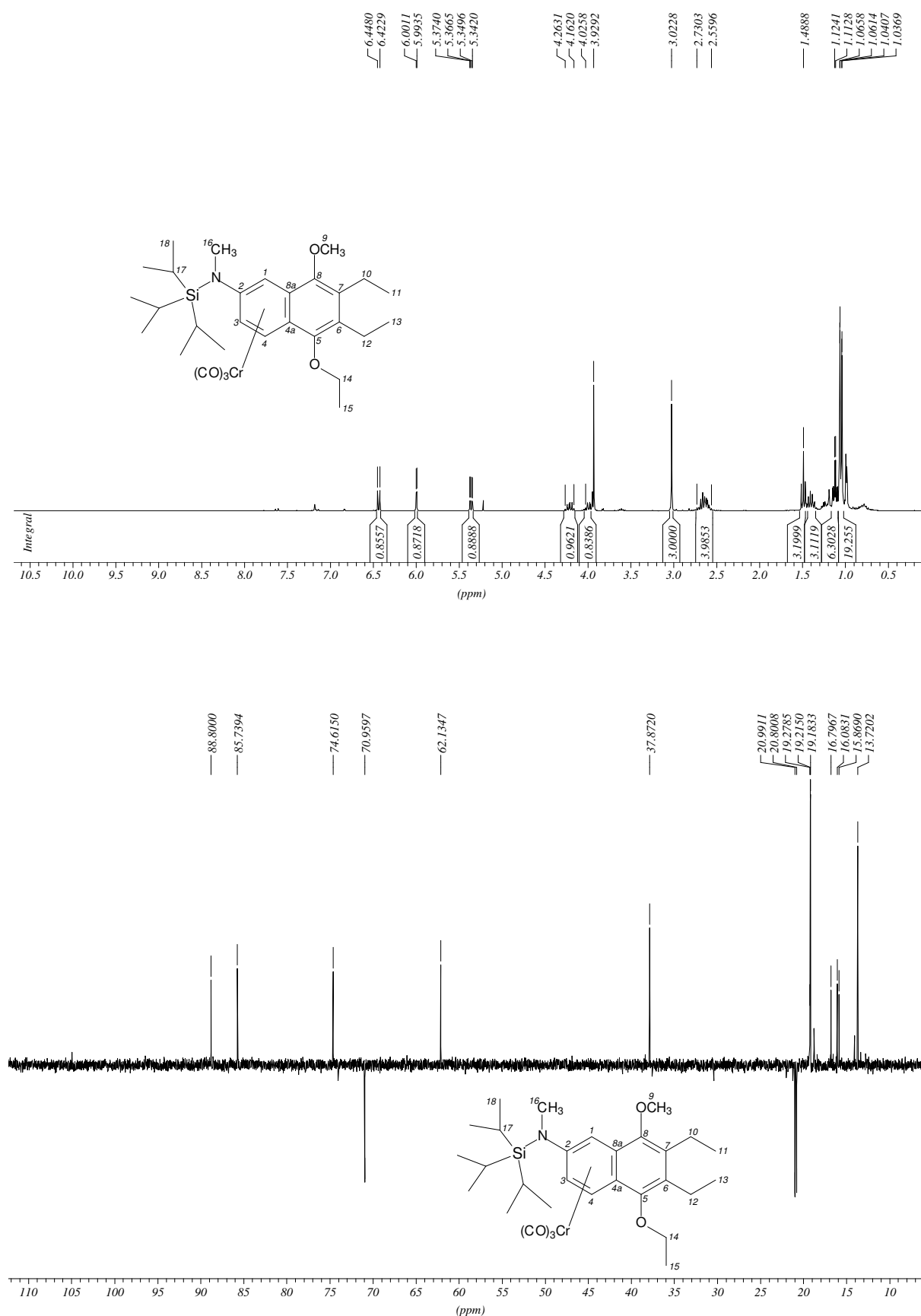
2.13. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(*N*-tert.-butyldimethylsilyl-*N*-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (18)



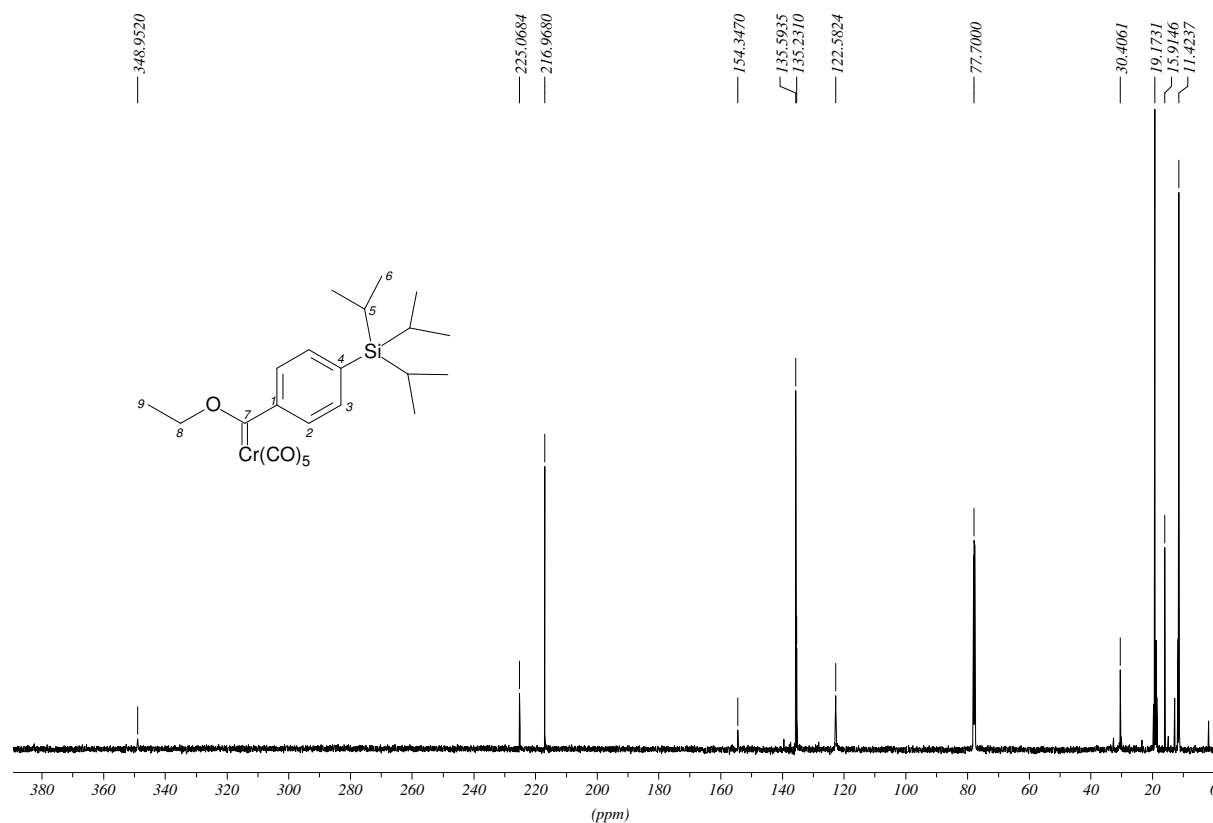
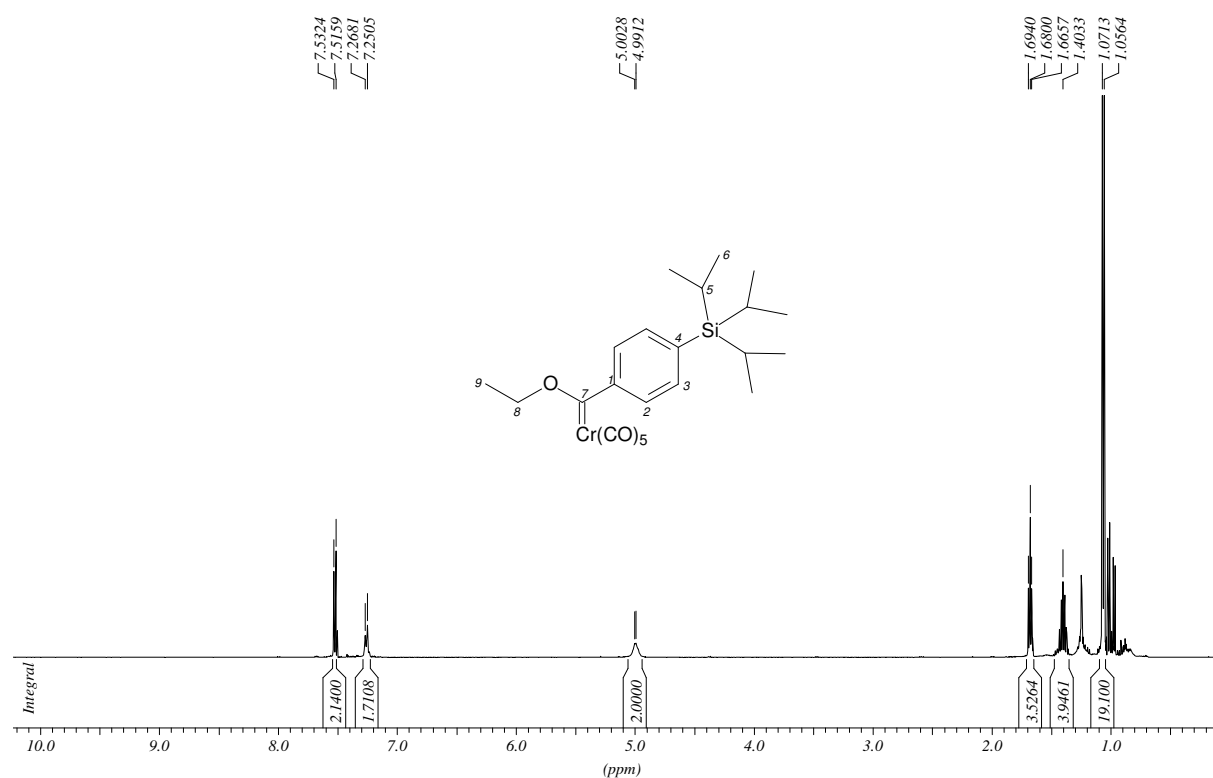
2.14. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[7-(*N*-triisopropylsilyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxynaphthalen]chrom(0) (19)



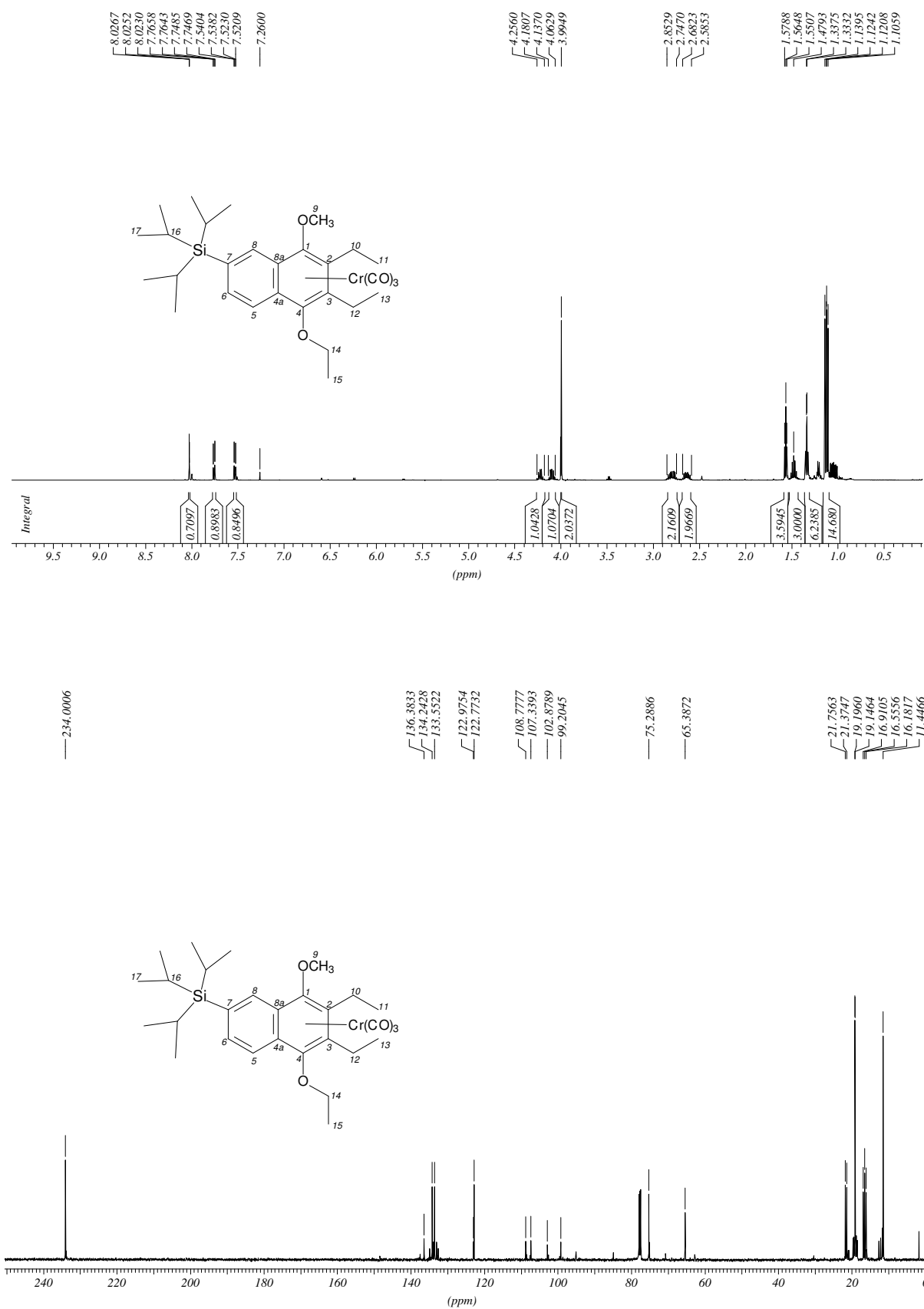
2.15. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[2-(*N*-triisopropylsilyl-*N*-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxynaphthalen]chrom(0) (20)



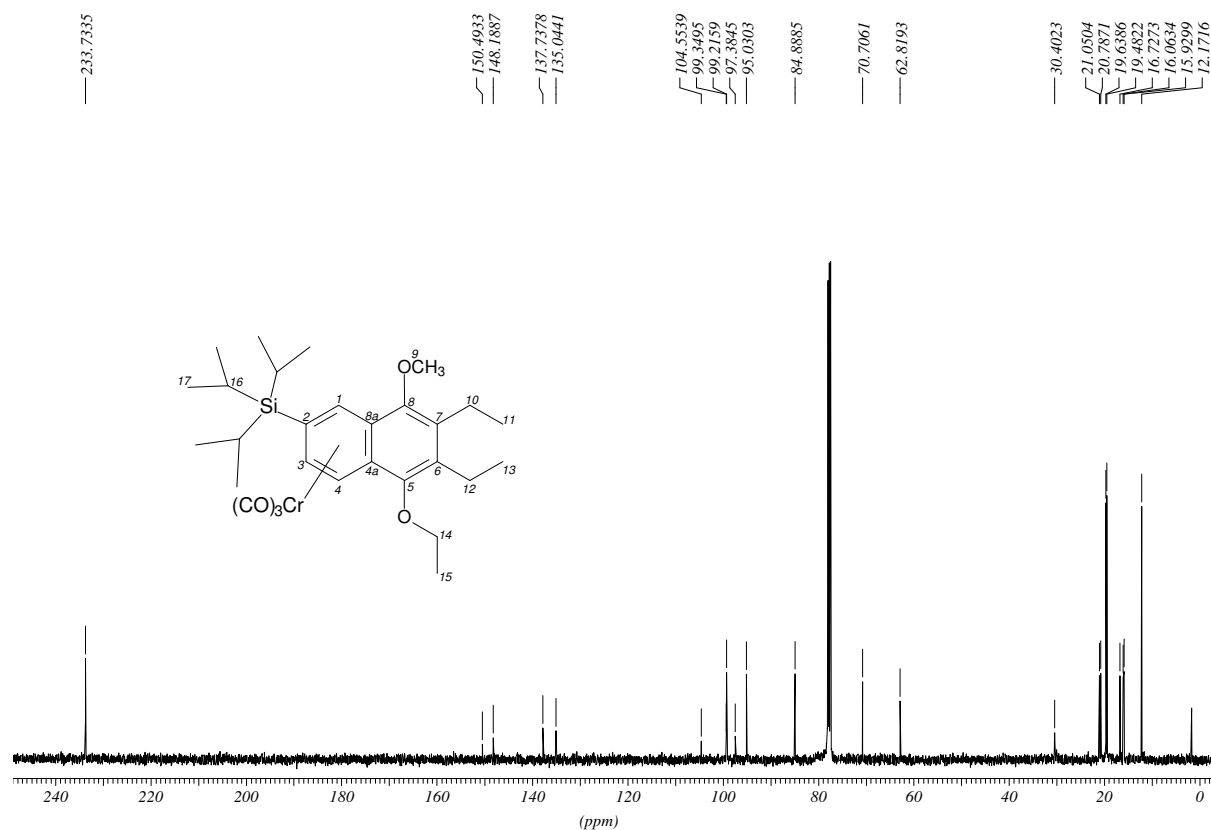
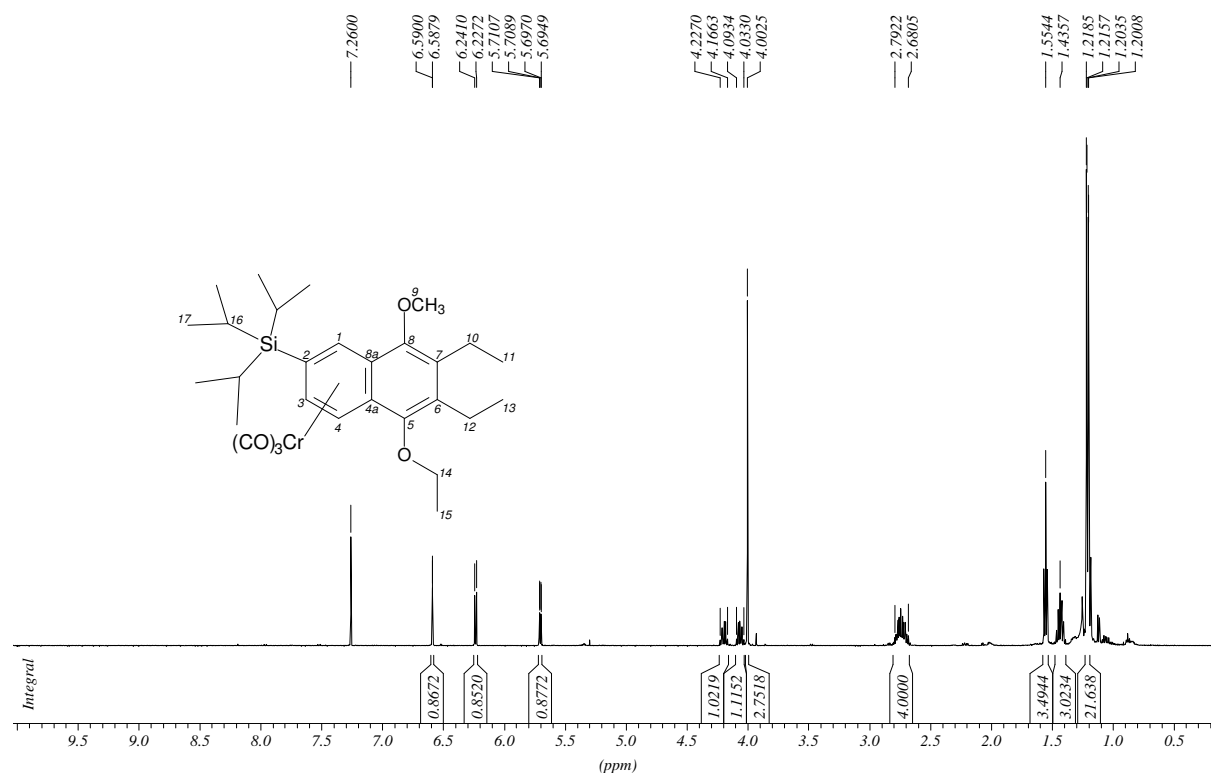
2.16. Pentacarbonyl [(4-Triisopropylsilylphenyl)ethoxycarben]chrom(0) (22)



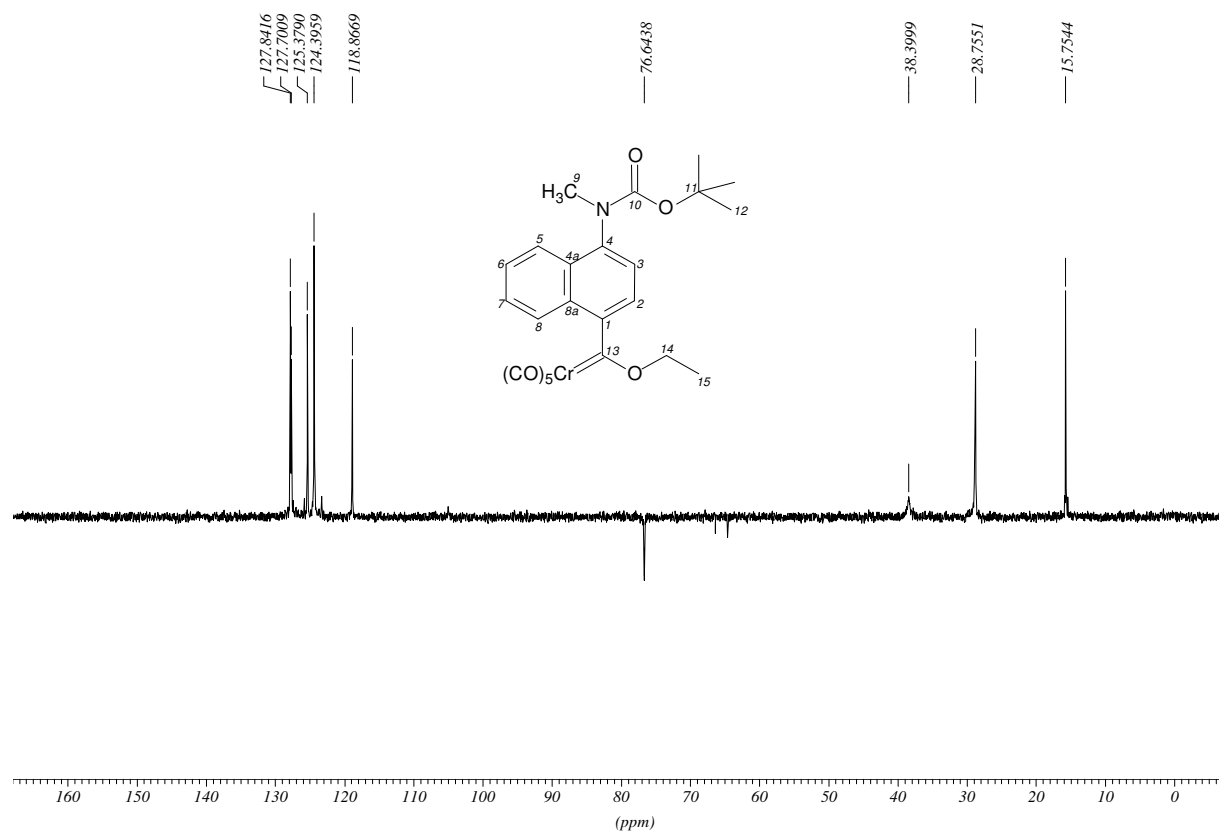
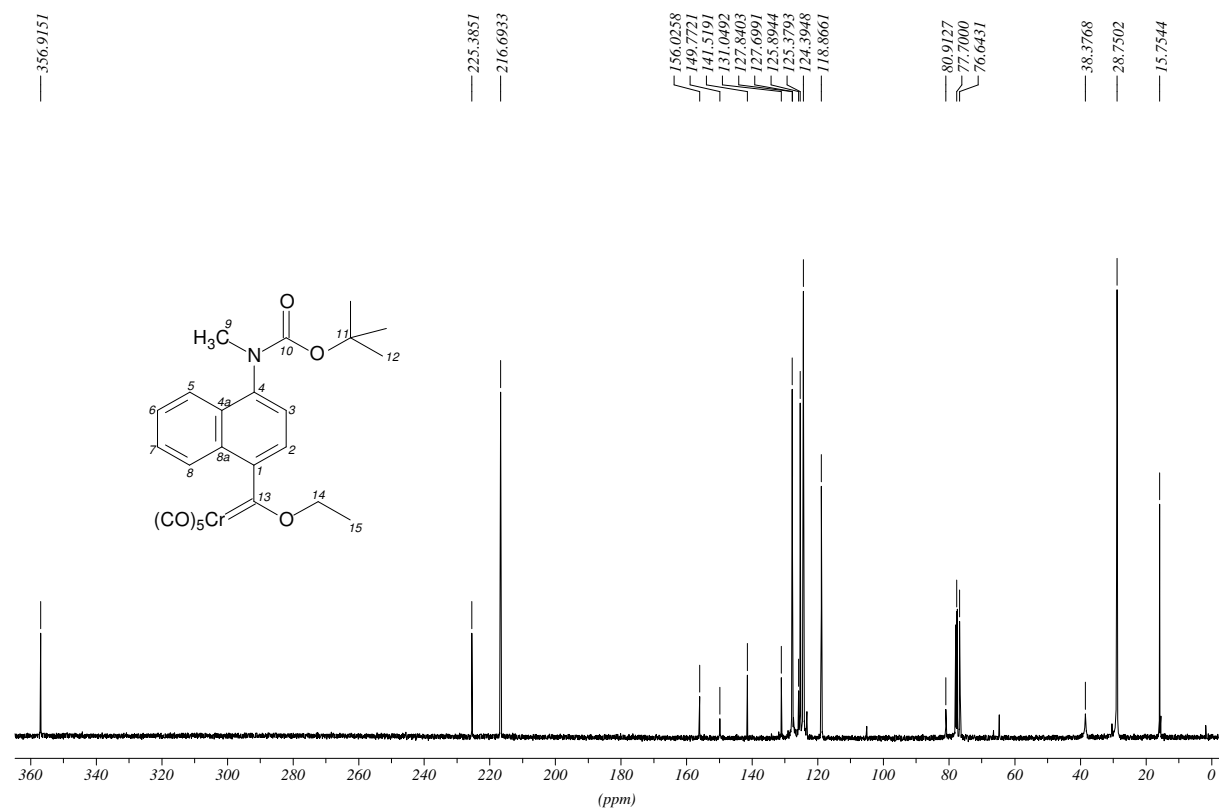
2.17. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[4-ethoxy-2,3-diethyl-7-triisopropylsilyl-1-methoxy-naphthalen]chrom (0) (23)



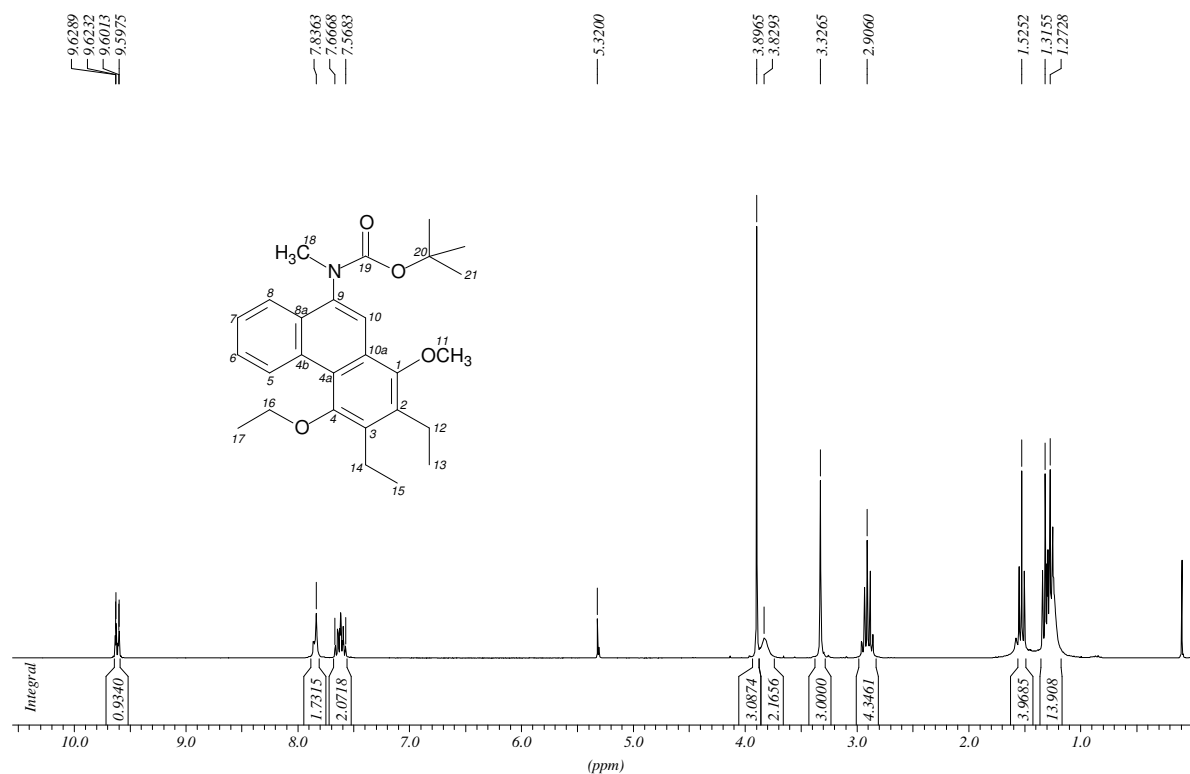
2.18. 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[5-ethoxy-6,7-diethyl-2-triisopropylsilyl-8-methoxy-naphthalen]chrom (0) (24)



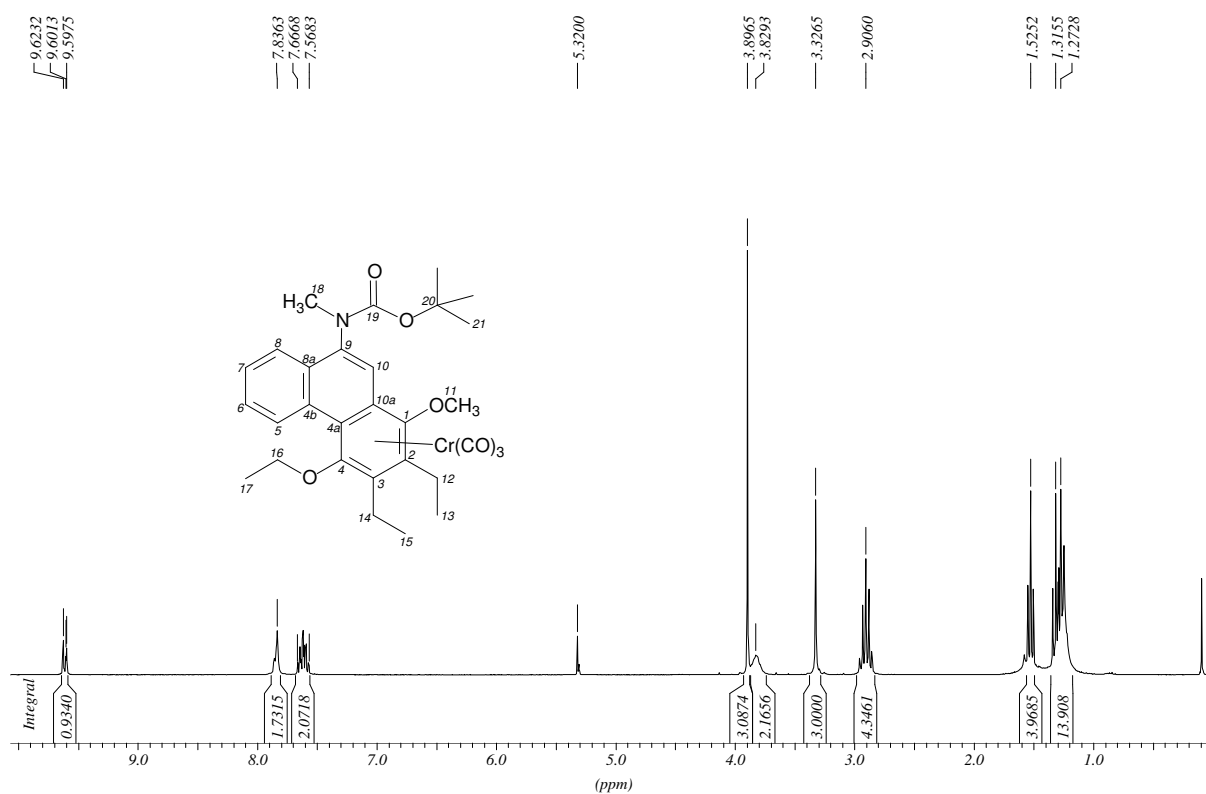
2.19. Pentacarbonyl[(4-(*N*-tert.-butyloxycarbonyl-*N*-methyl)aminonaphthalen)-ethoxycarben]chrom(0) (27)

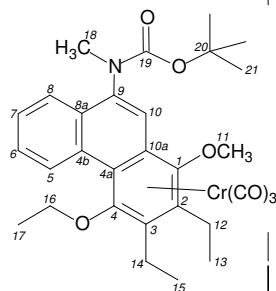
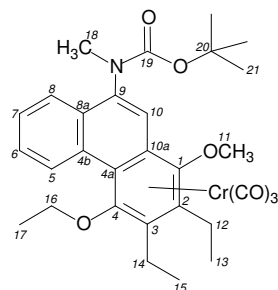


2.20. 9-(*N*-tert.-Butyloxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren (29-OL)

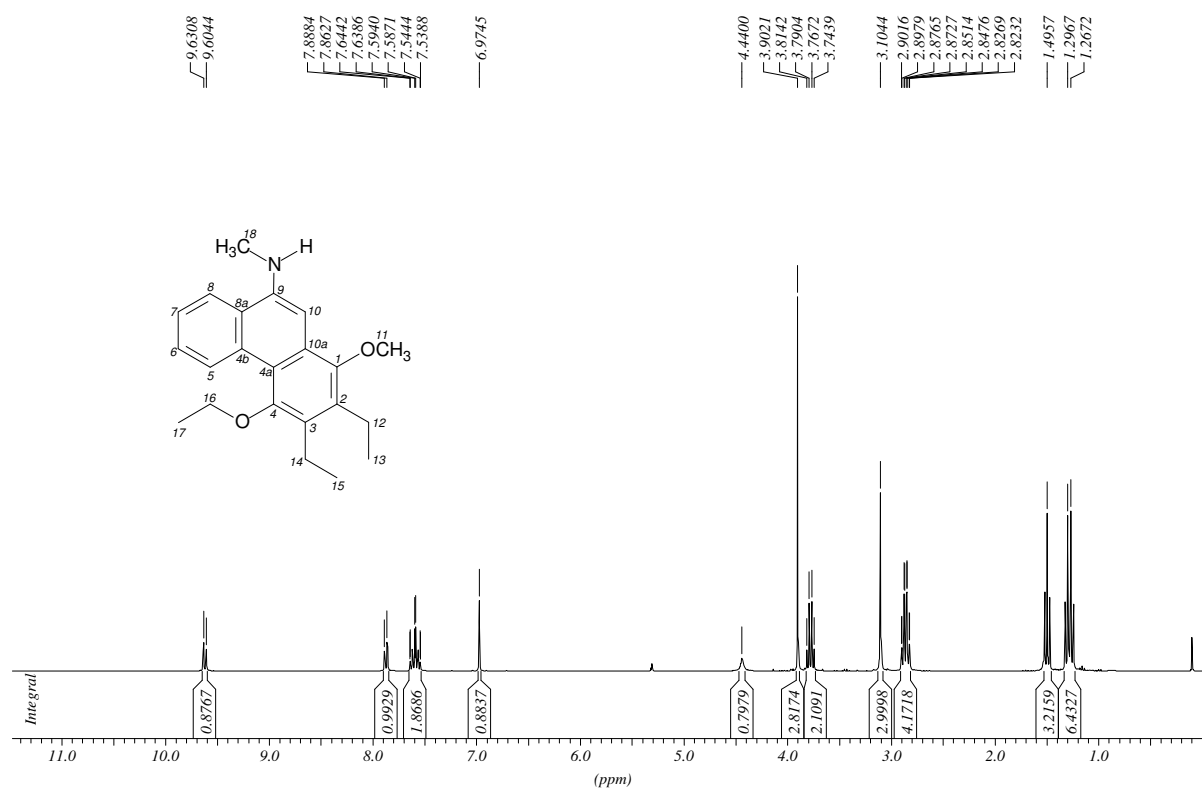


2.21. 1,2,3,4,4a,10a-η⁶-Tricarbonyl[9-(*N*-tert.-butyloxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (29)

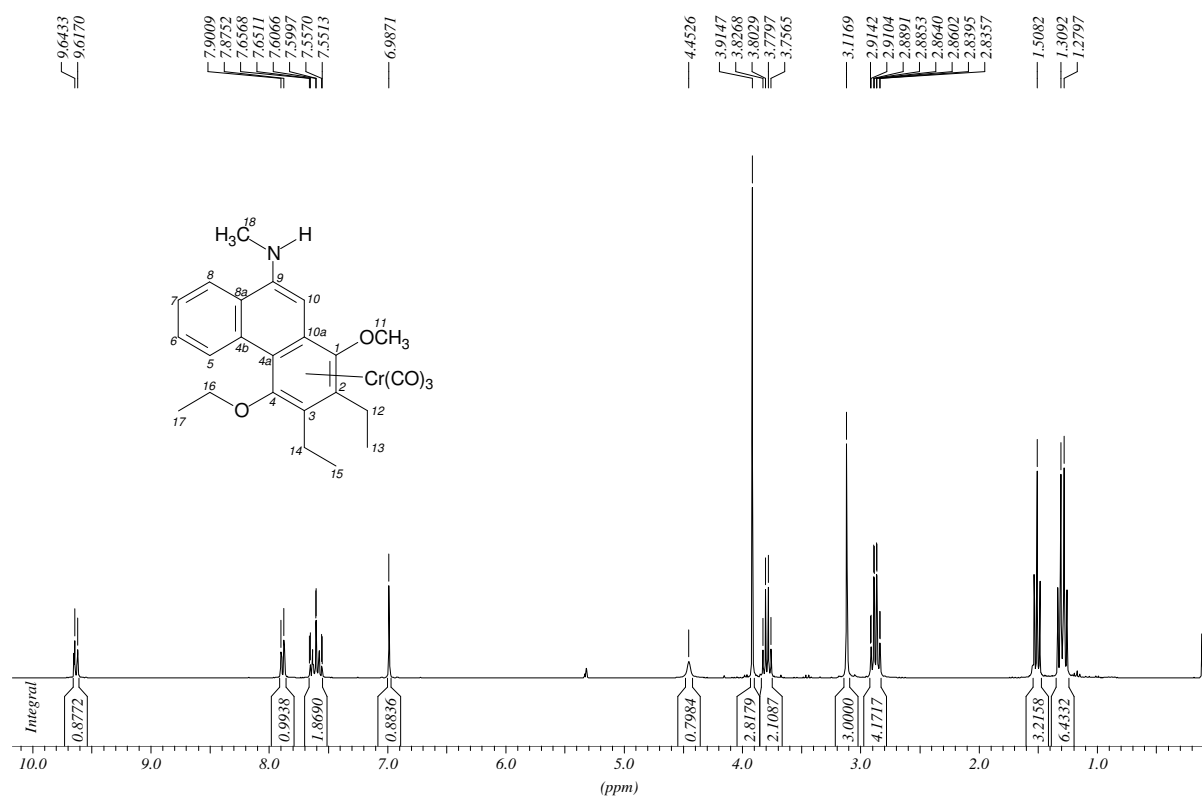


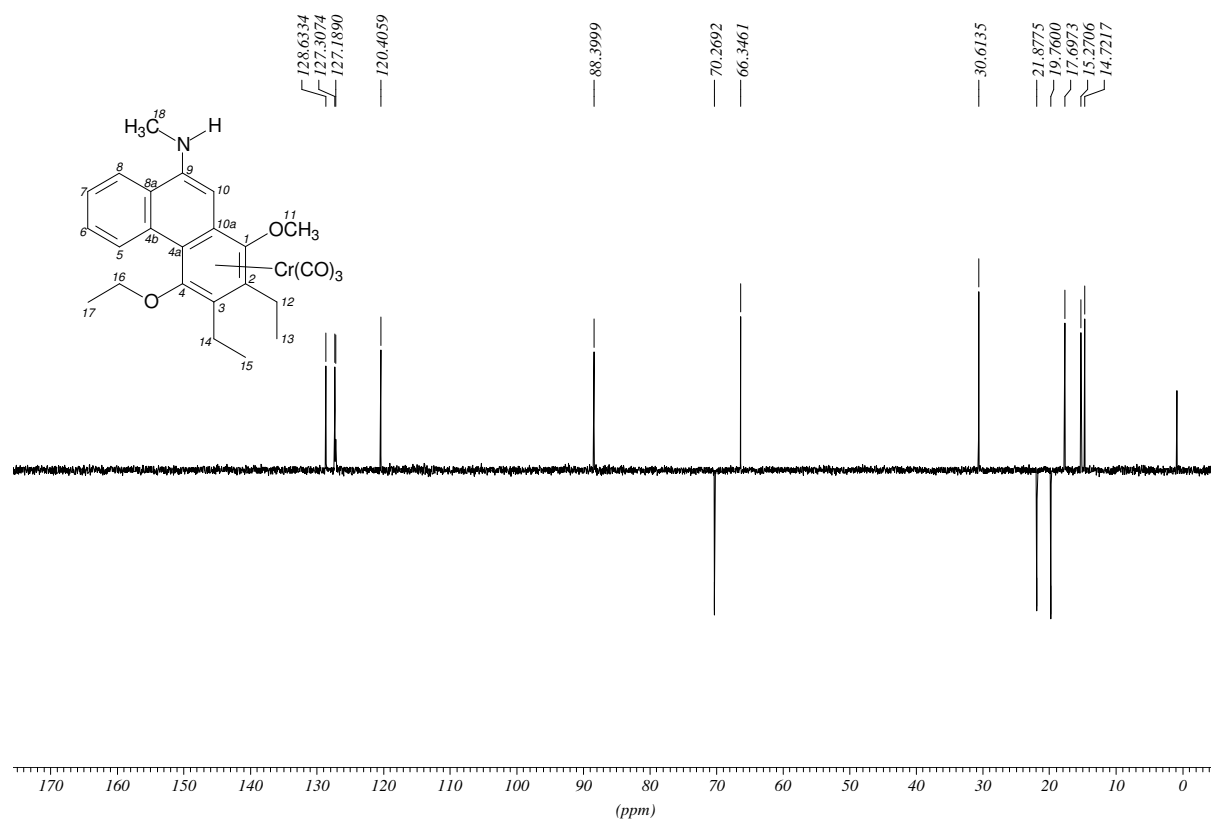
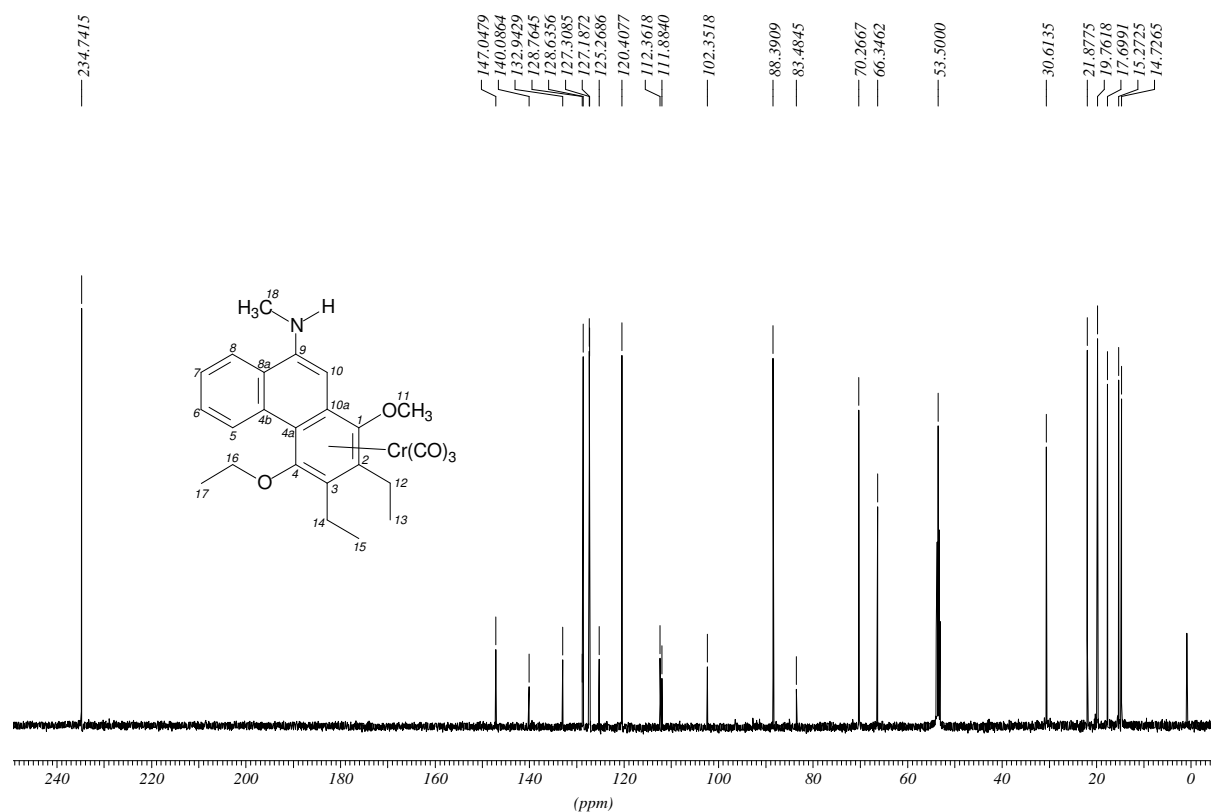


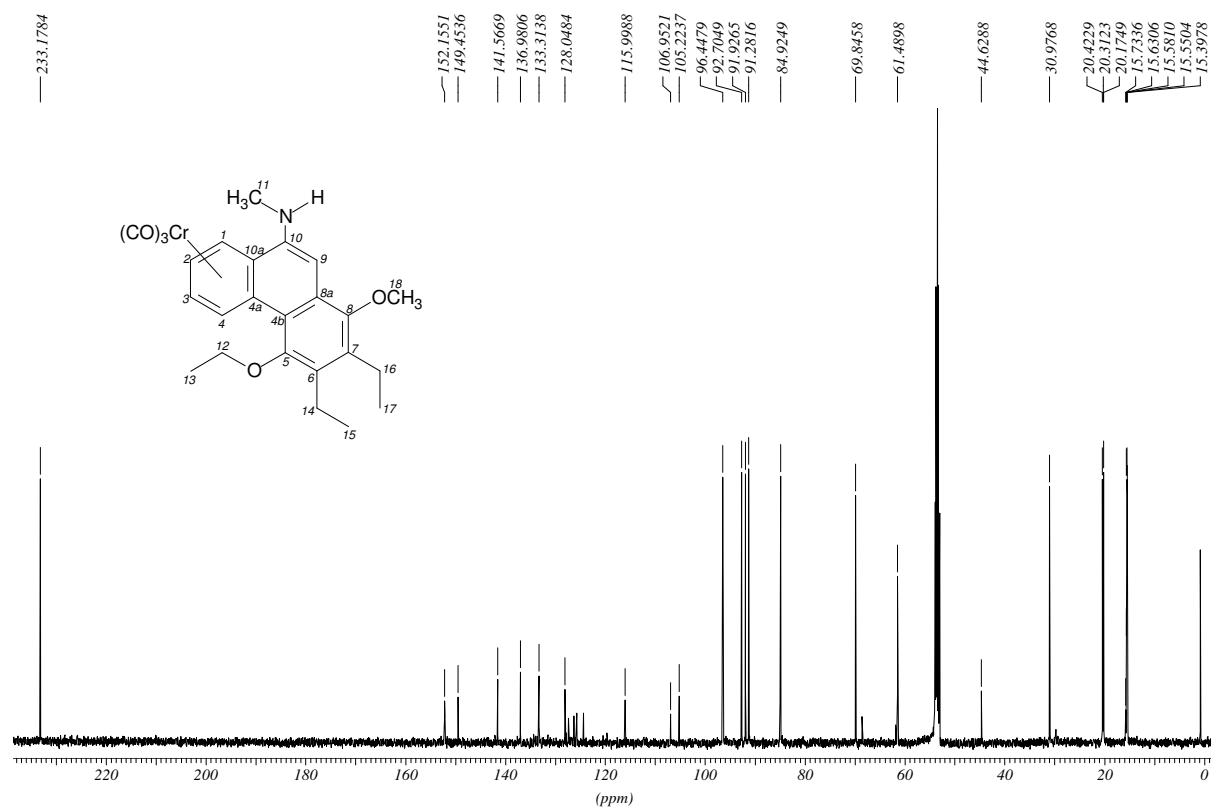
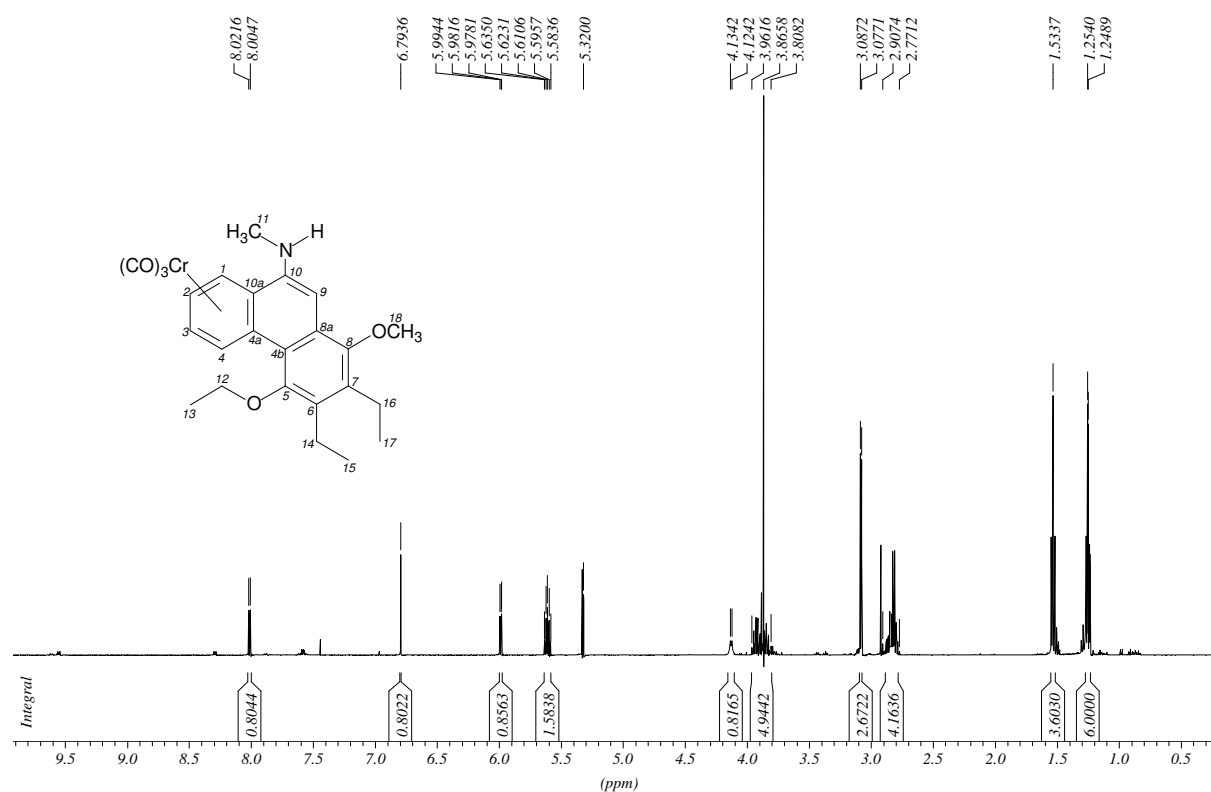
2.22. 9-(N-Methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren (30-OL)

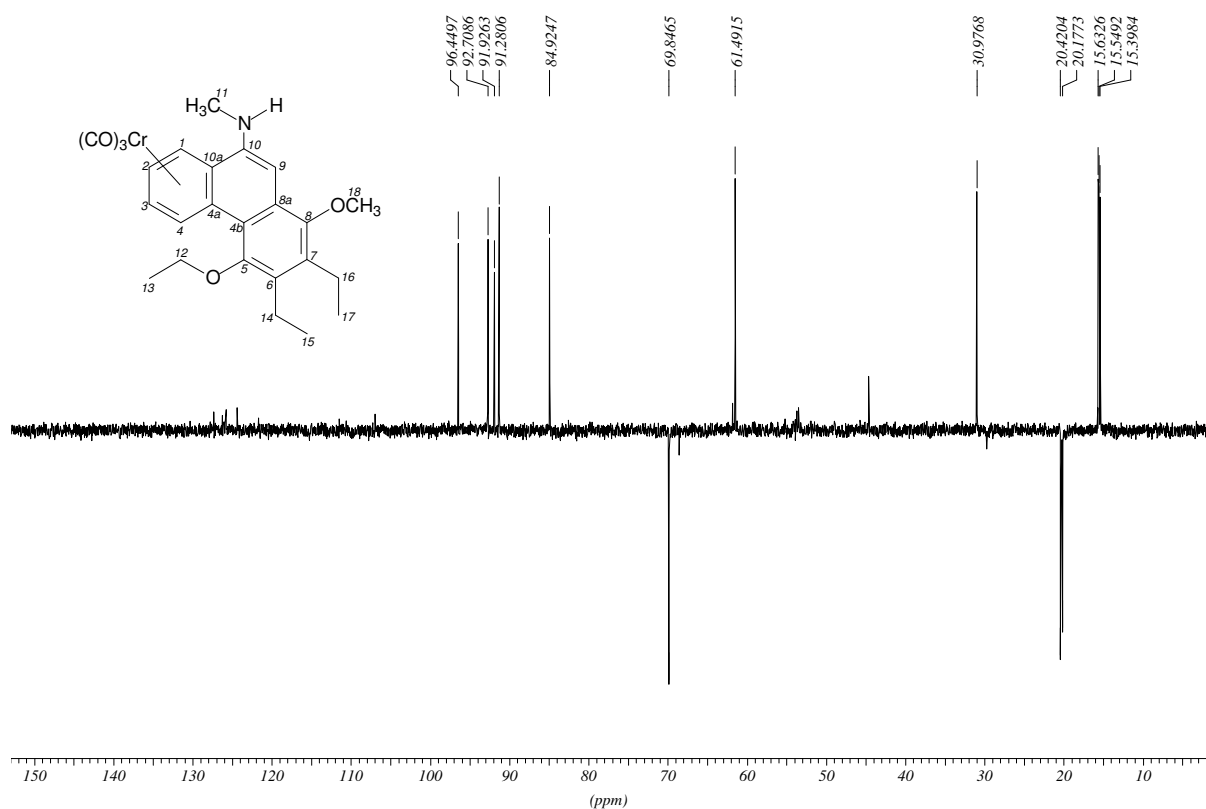


2.23. 1,2,3,4,4a,10a-η⁶-Tricarbonyl[9-(N-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (30)

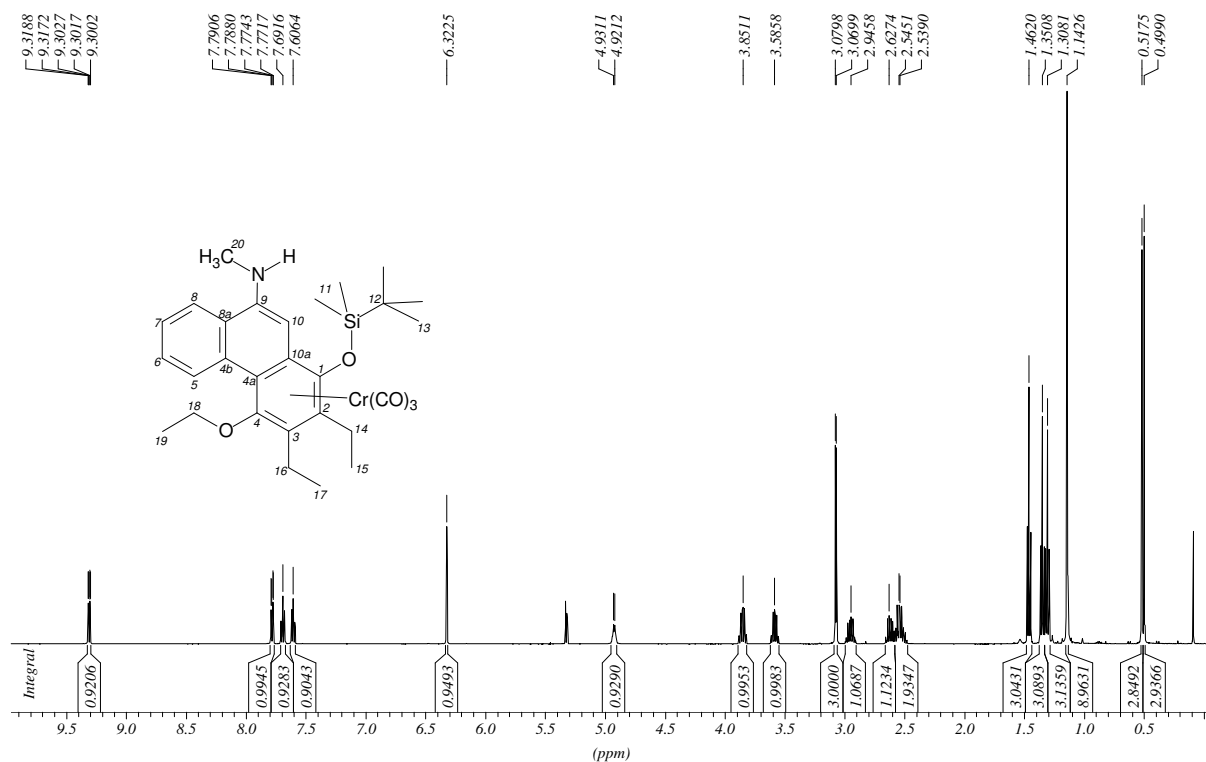


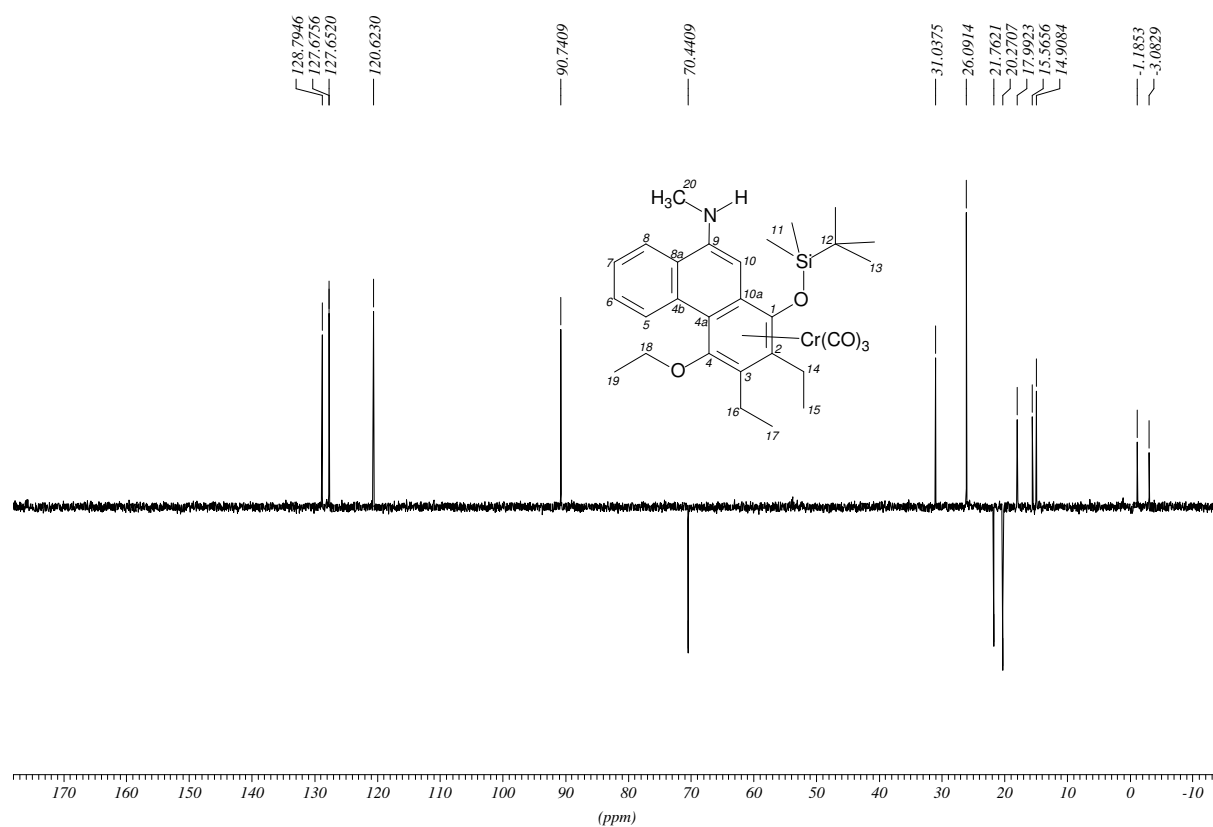
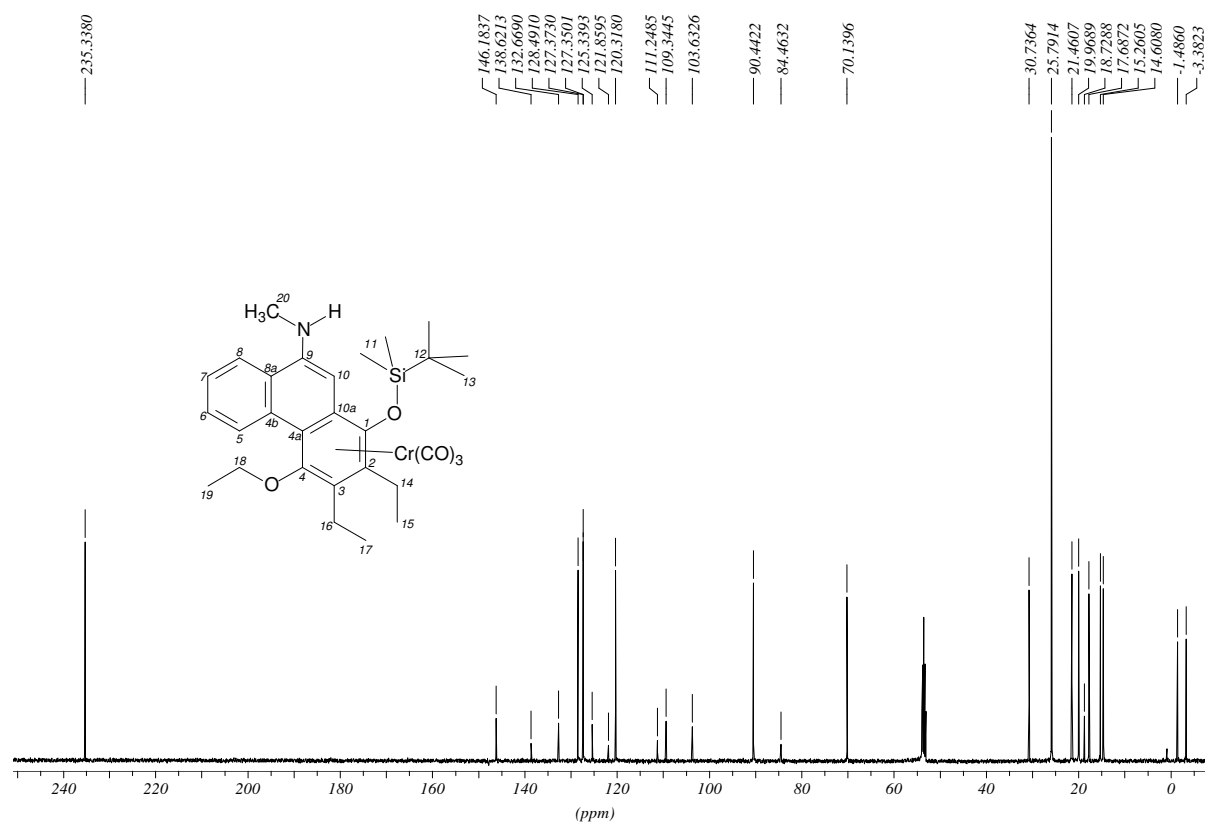


2.24. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[10-(N-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxyphenanthren]chrom(0) (31)

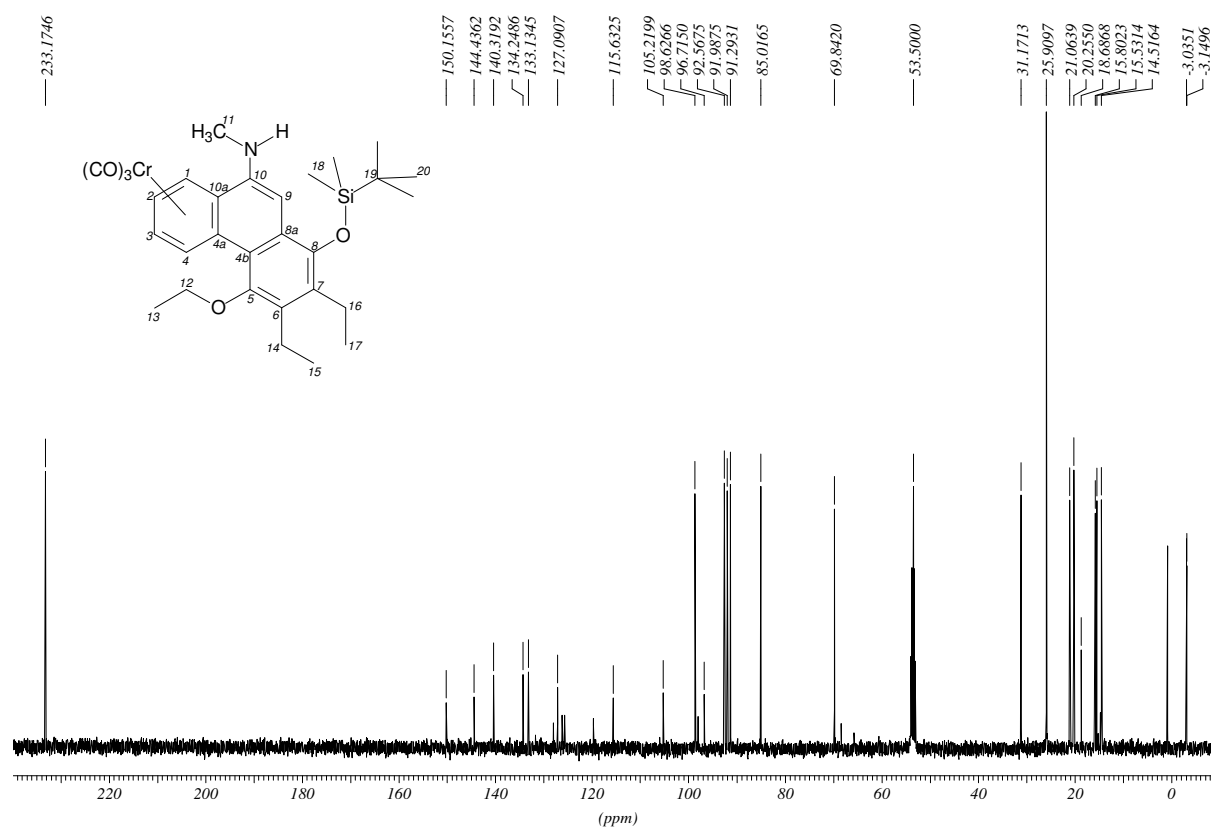
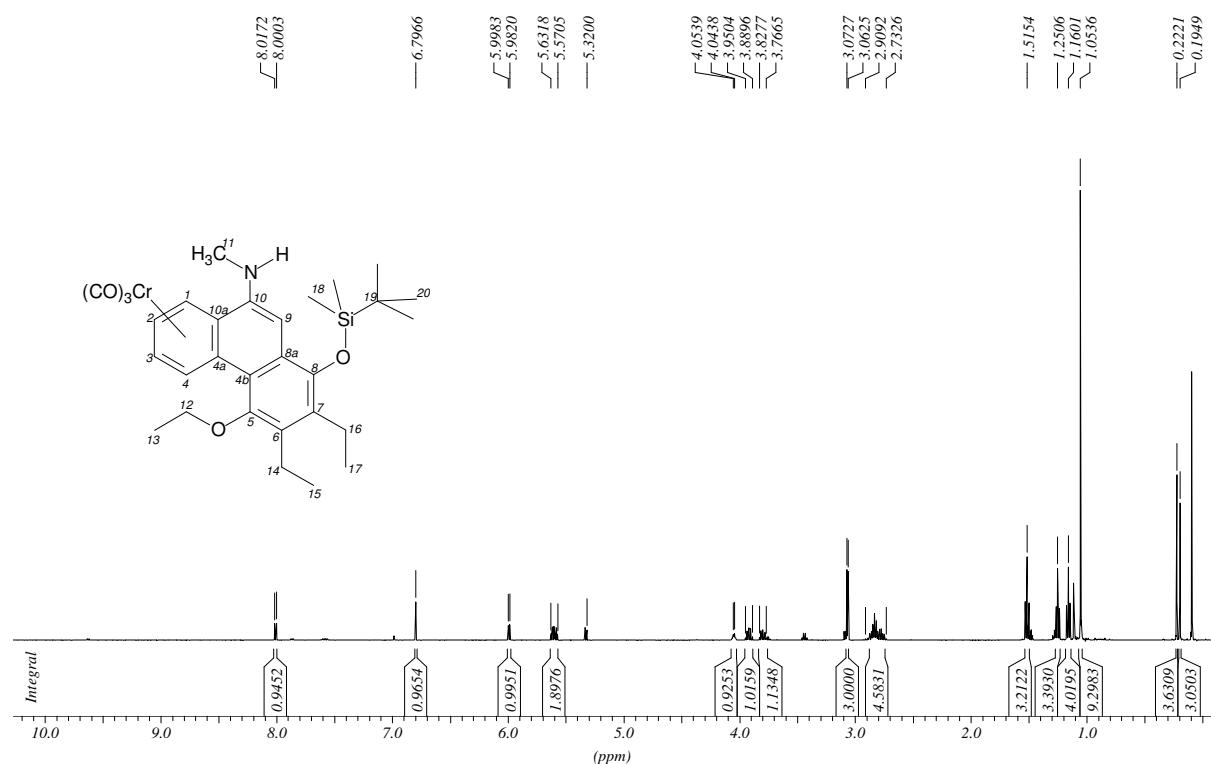


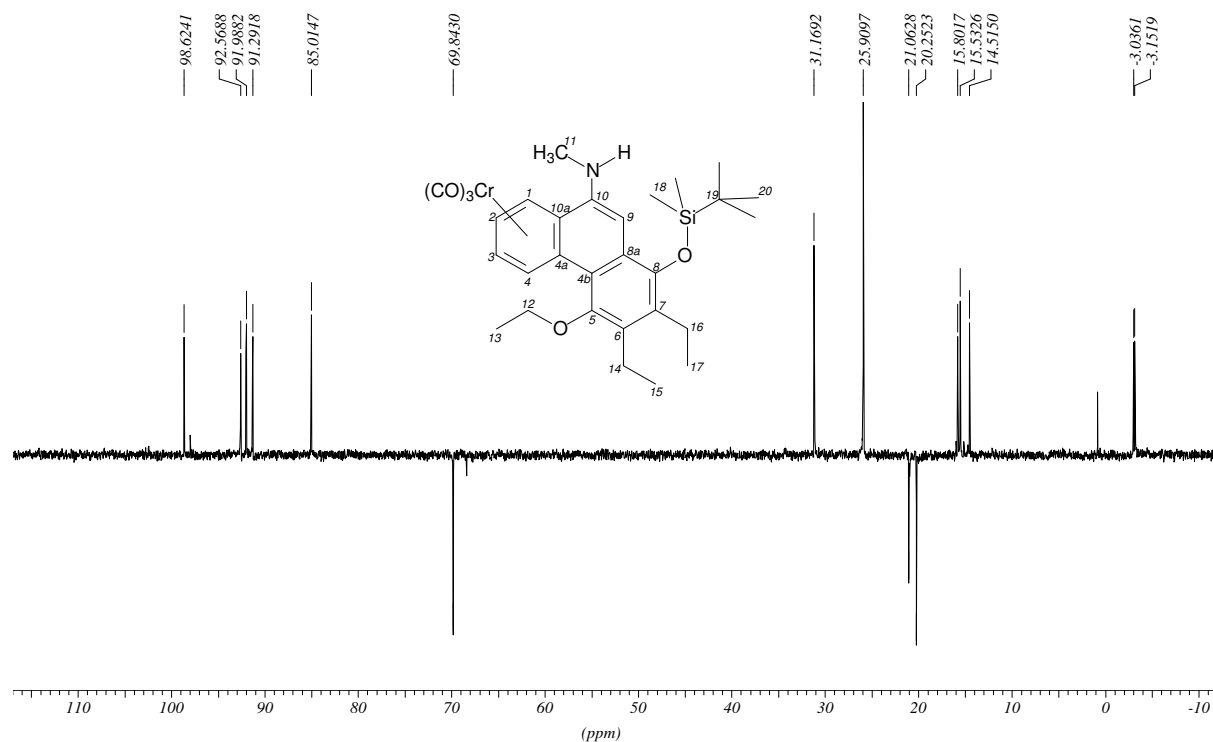
2.25. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[9-(N-methyl)amino-1-tert.-butyldimethylsilyloxy-4-ethoxy-2,3-diethylphenanthren]chrom(0) (32)



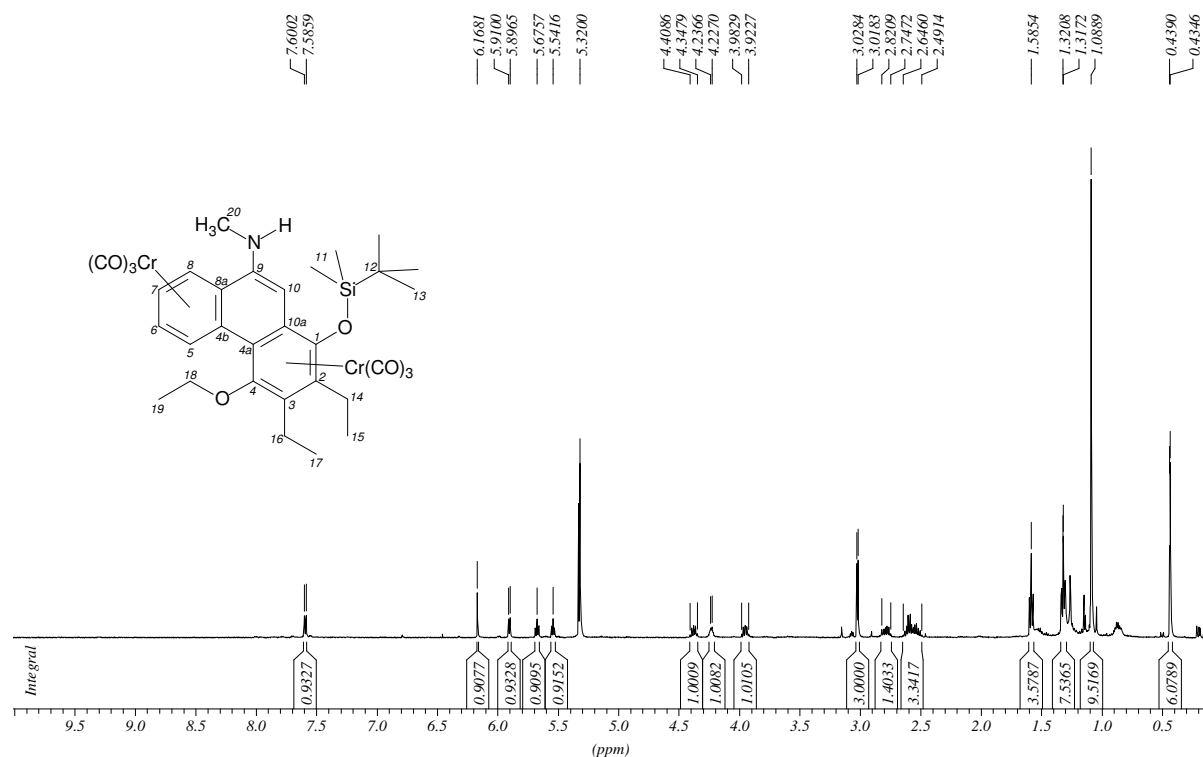


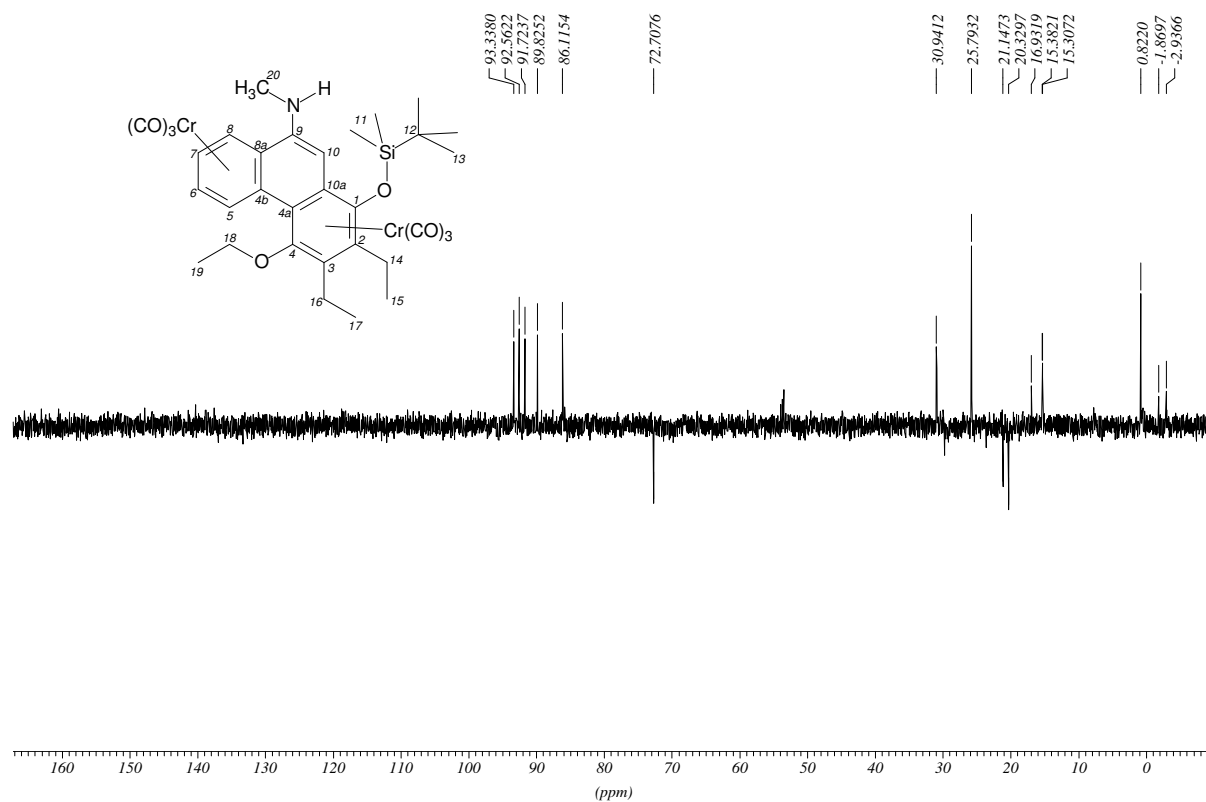
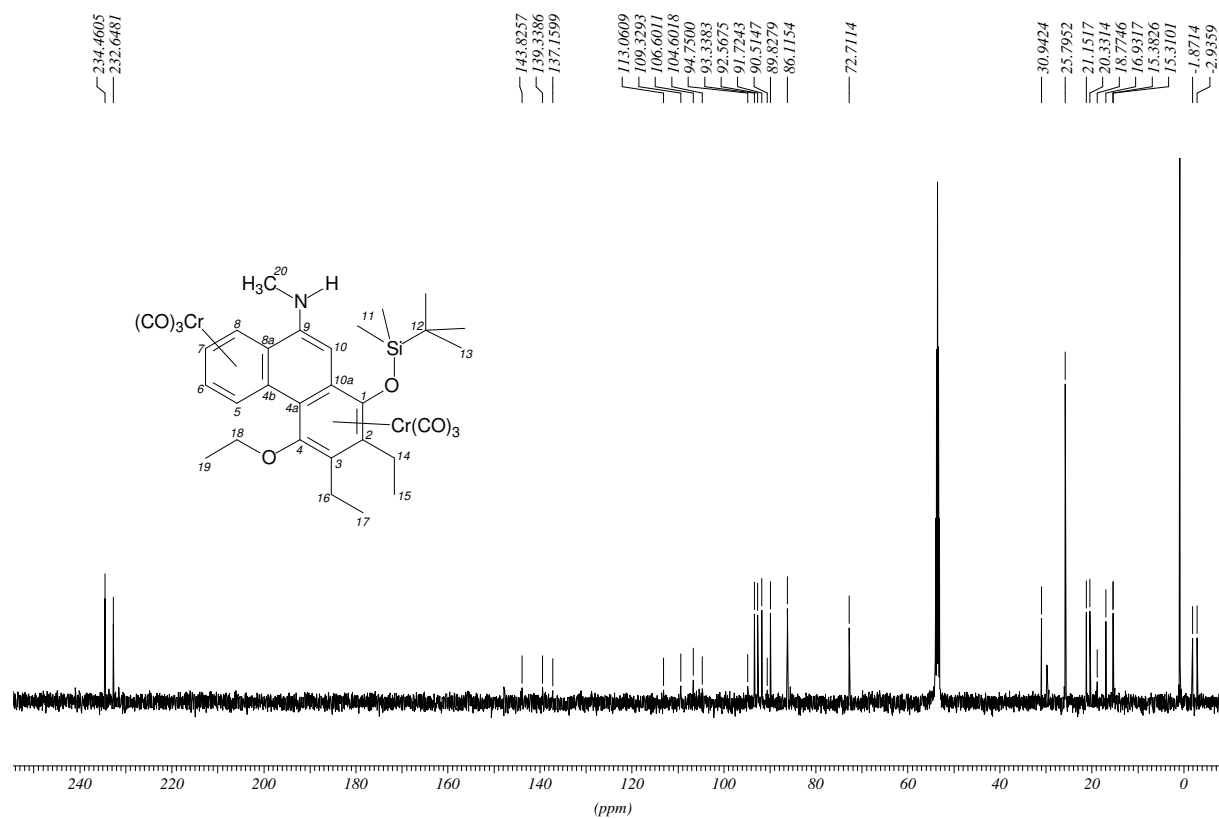
2.26. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[10-(N-methyl)amino-8-tert.-butyldimethylsilyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylphenanthren]chrom(0) (33)

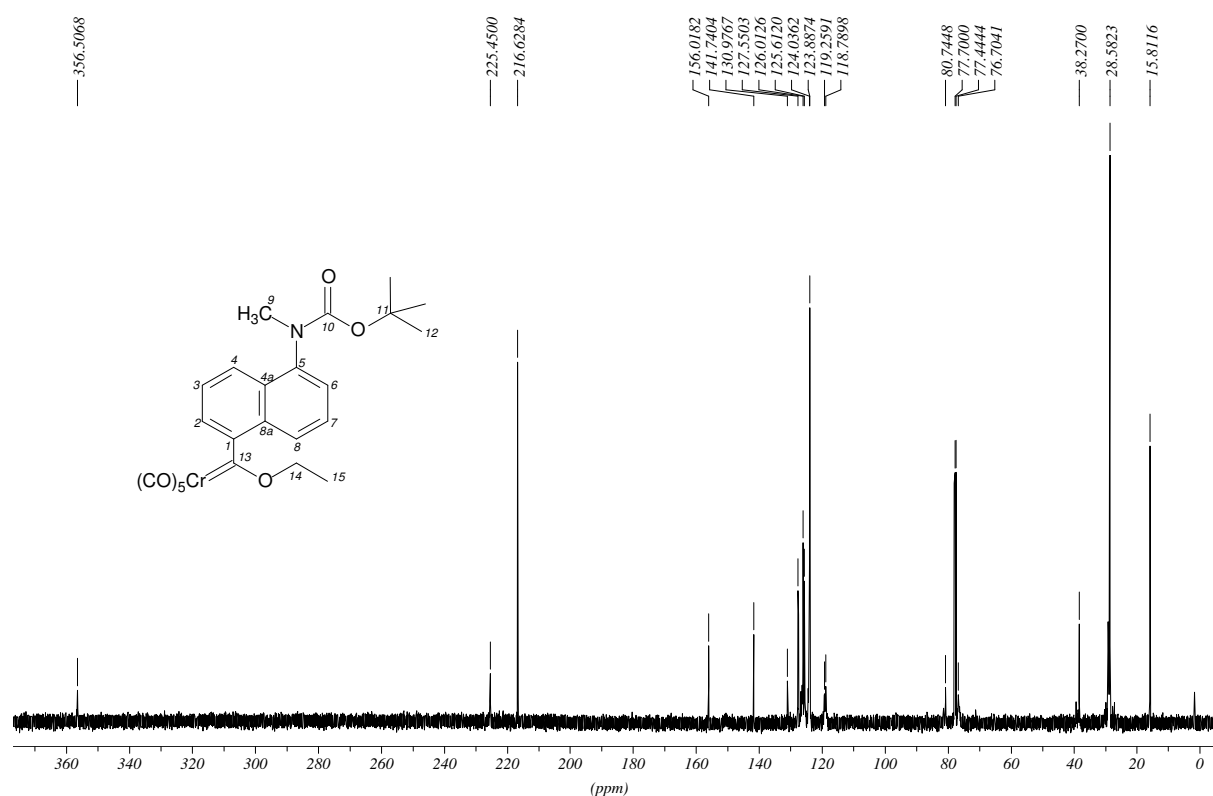
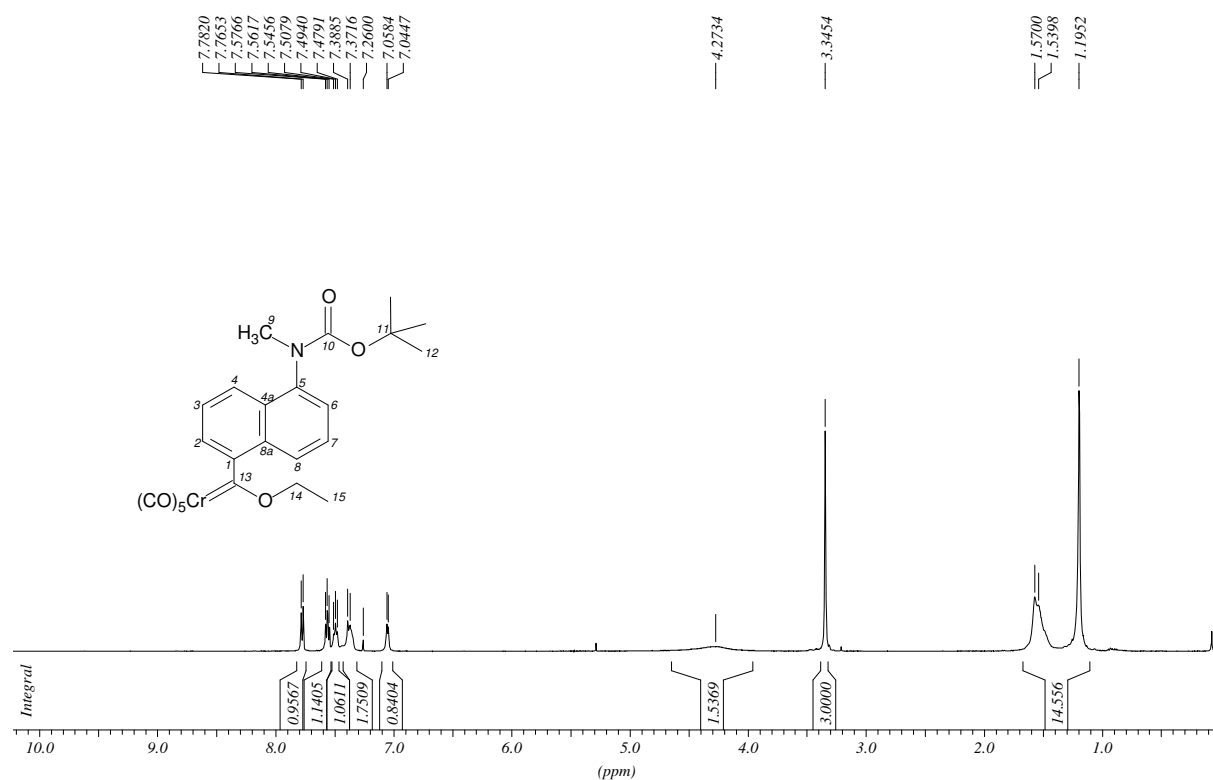




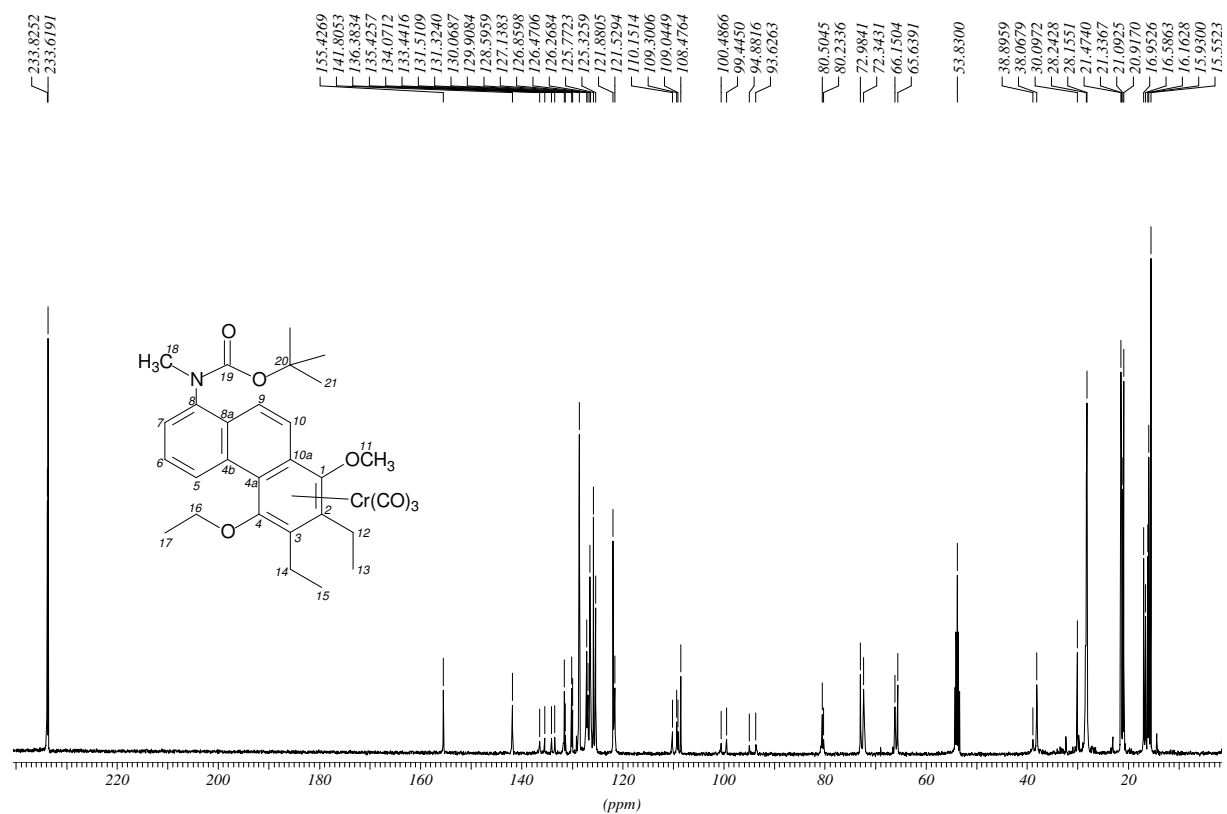
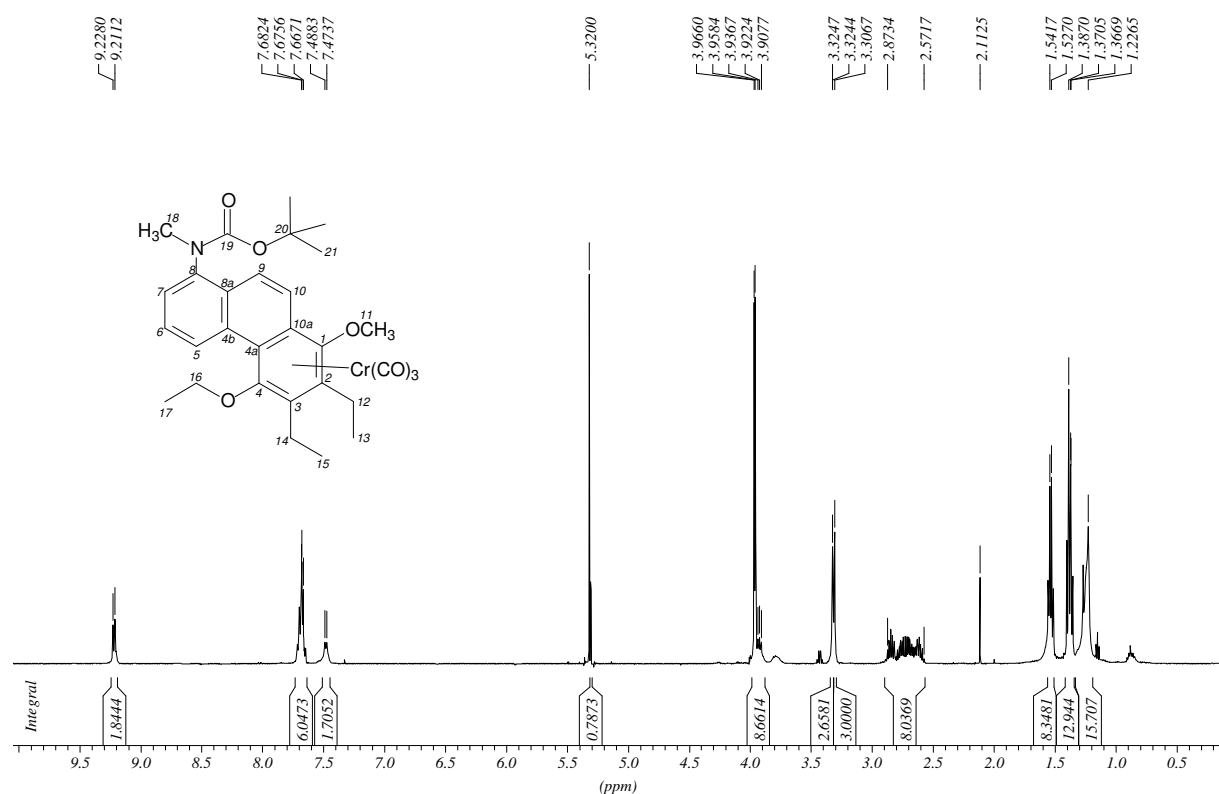
2.27. Hexacarbonyl[μ-(1,2,3,4,4a,10a-η⁶:4b,5,6,7,8,8a-η⁶-[10-(N-methyl)amino-8-tert.-butyldimethylsilyloxy-5-ethoxy-6,7-diethylphenanthren])]dichrom(0) (34)





2.28. Pentacarbonyl[(5-(*N*-tert.-butyloxycarbonyl-*N*-methyl)aminonaphthalen)-ethoxycarben]chrom(0) (39)

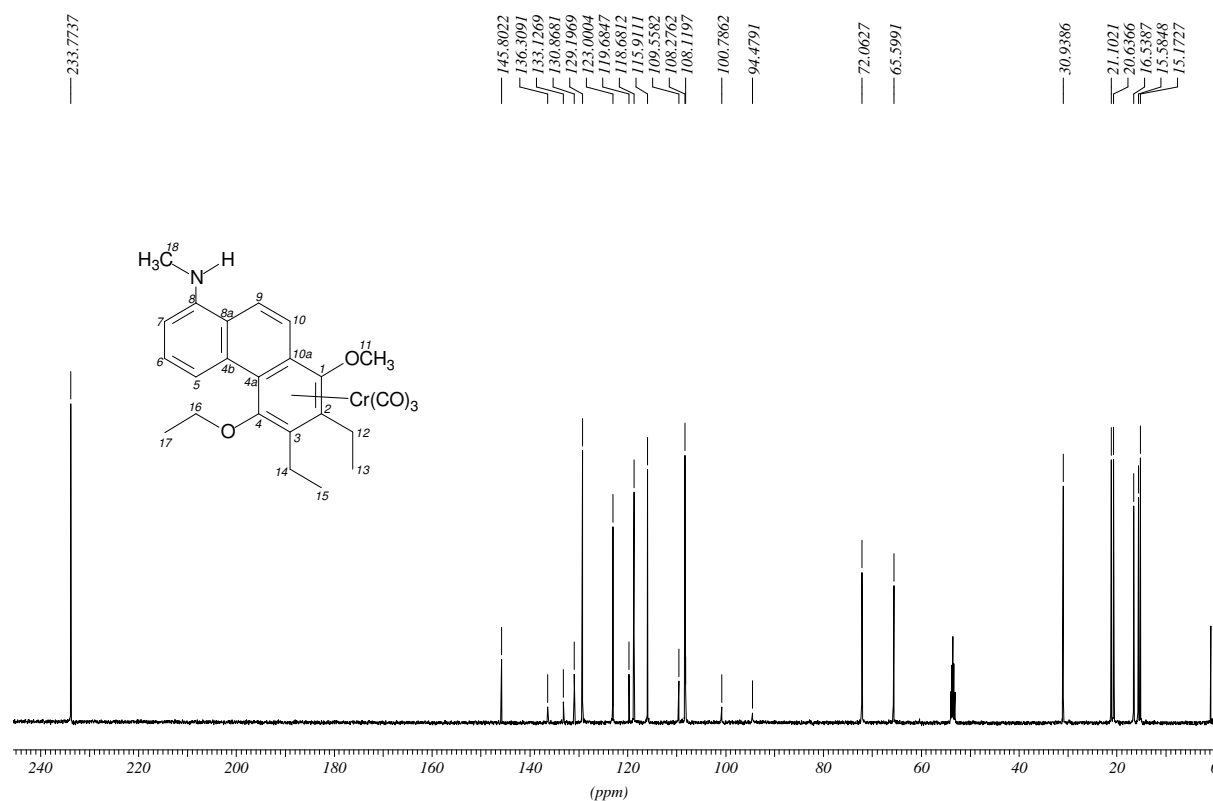
2.29. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[8-(*N*-tert.-butyloxycarbonyl-*N*-methyl)amino-4-ethoxy-2,3-diethyl-1-methoxyphenanthren]chrom(0) (40)

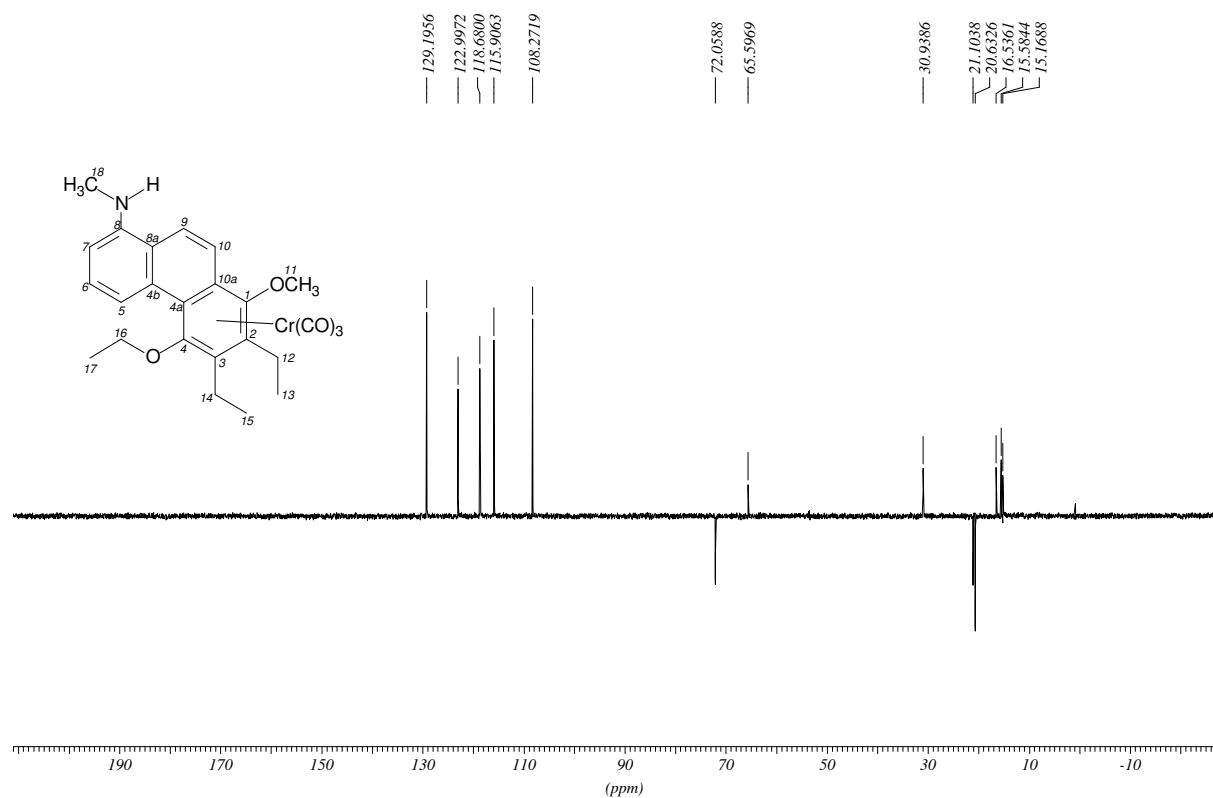


Chemical structure of compound **1** is shown in the inset. The structure is a complex molecule with a central chromium atom coordinated by three carbonyl groups (Cr(CO)₃). The molecule features a benzene ring fused to a six-membered ring containing an oxygen atom. Various atoms are numbered for reference: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18.

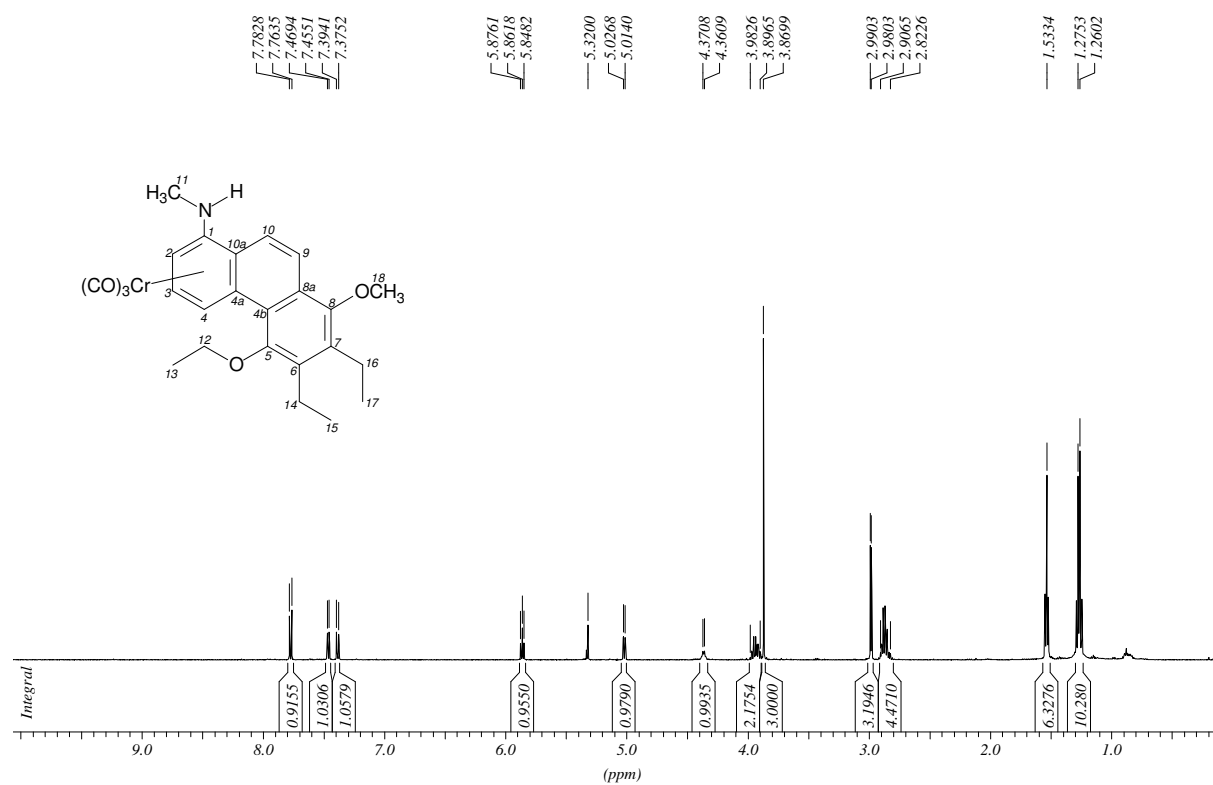
¹H NMR spectrum (CDCl₃) of compound **1**. The x-axis represents the chemical shift in ppm, ranging from 0.5 to 9.5. The y-axis represents the integral of the peaks. The spectrum shows several distinct signals, including aromatic protons (7.5-8.7 ppm), a methoxy singlet (3.8 ppm), and aliphatic protons (1.0-1.7 ppm).

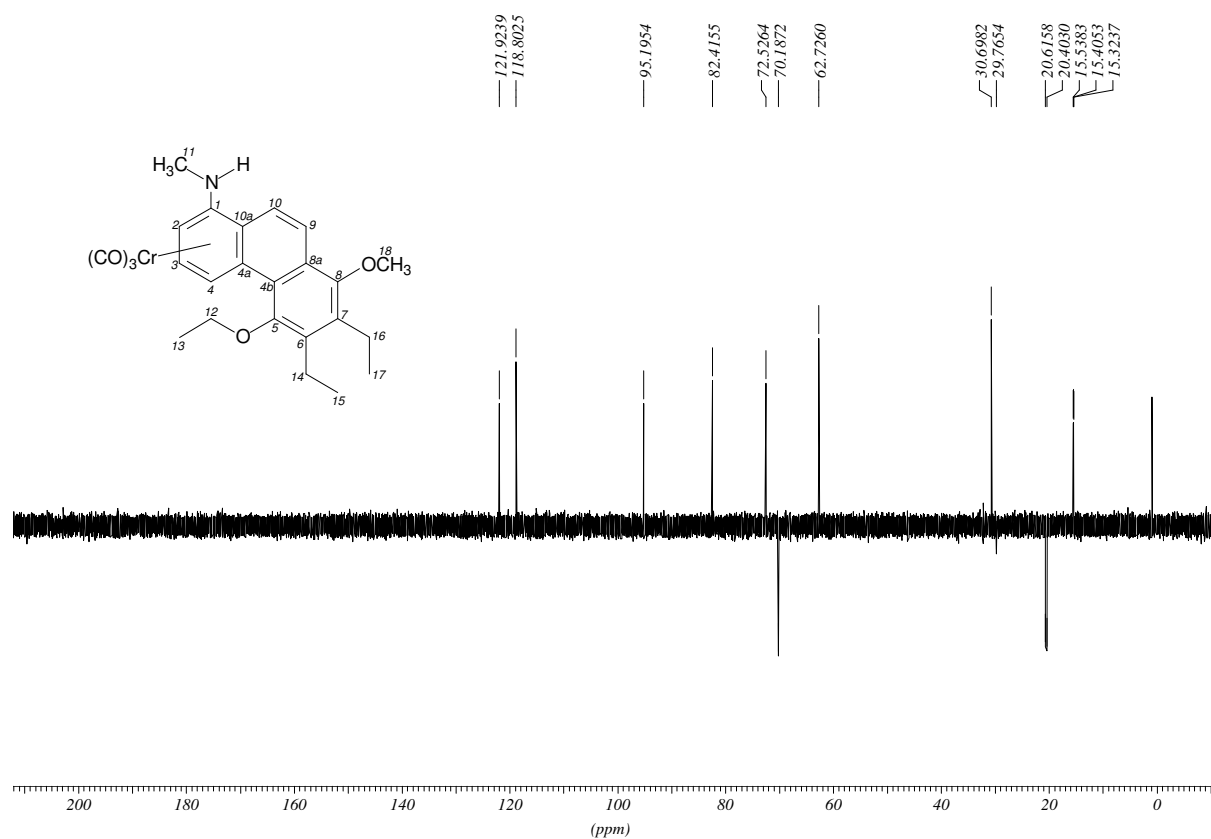
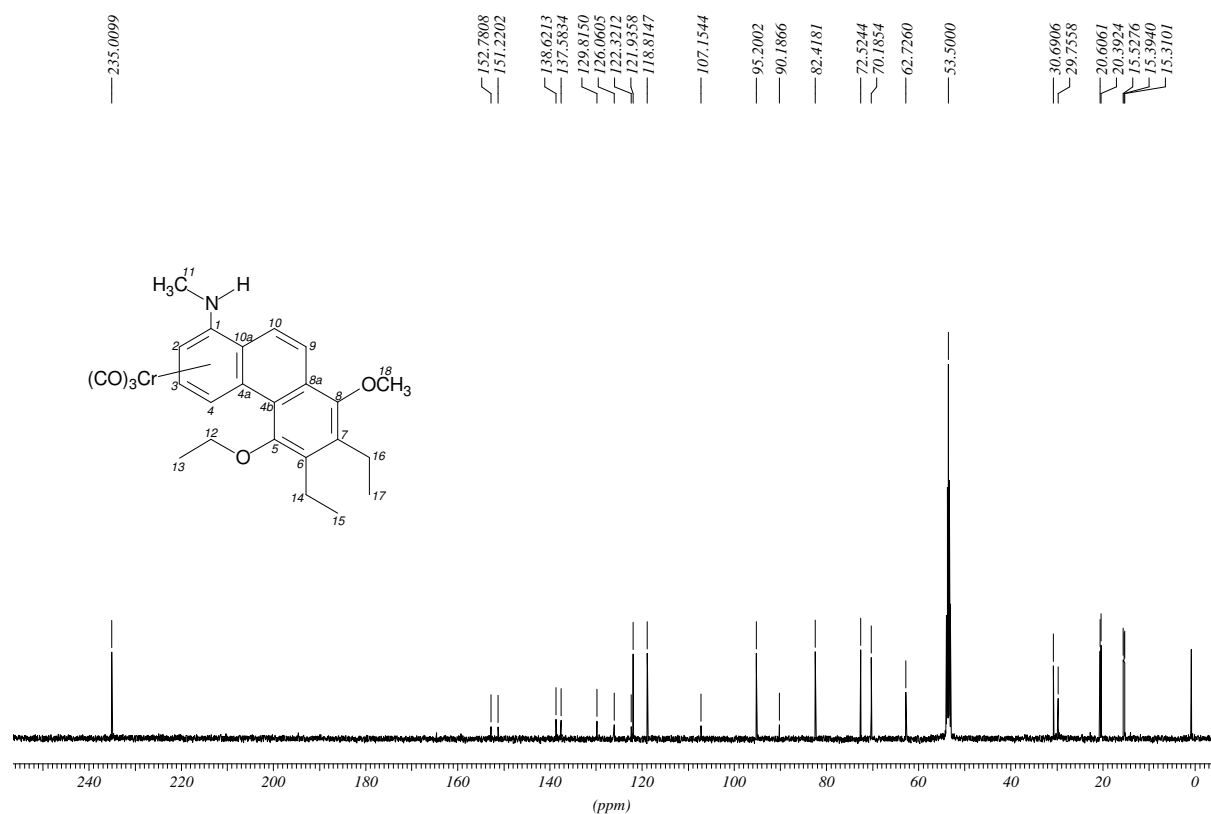
Chemical Shift (ppm)	Integration
8.6783, 8.6612	1.0044
7.7572, 7.7377, 7.5844	1.0117, 2.1858
6.8806, 6.8650	1.0194
5.3222, 5.3200	0.9893
4.5188, 4.5092, 4.5090	3.1787, 1.2505, 1.1182
3.9704, 3.9432, 3.9397, 3.7904, 3.7868	3.1350, 1.1968, 2.3931, 1.1105
3.0115, 3.0013, 2.8477, 2.7352, 2.7201, 2.6109	3.2800, 16.7241
1.5195, 1.3842, 1.3694	



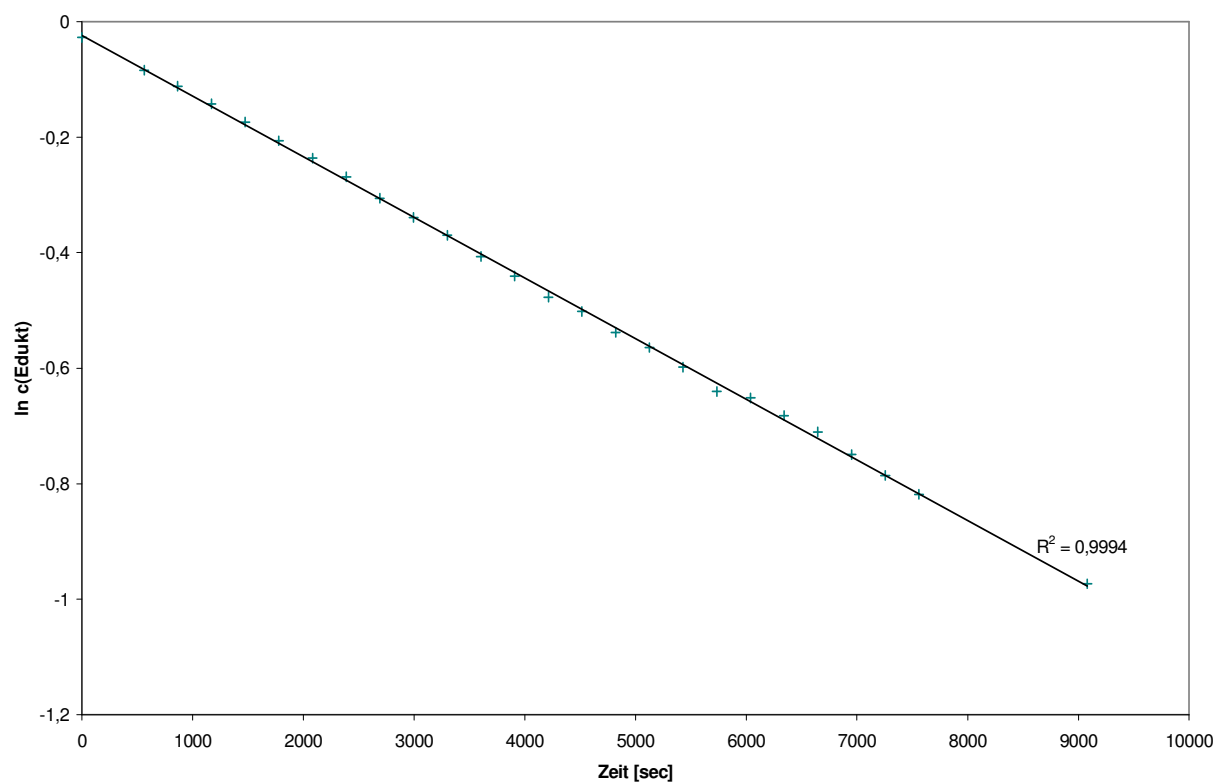
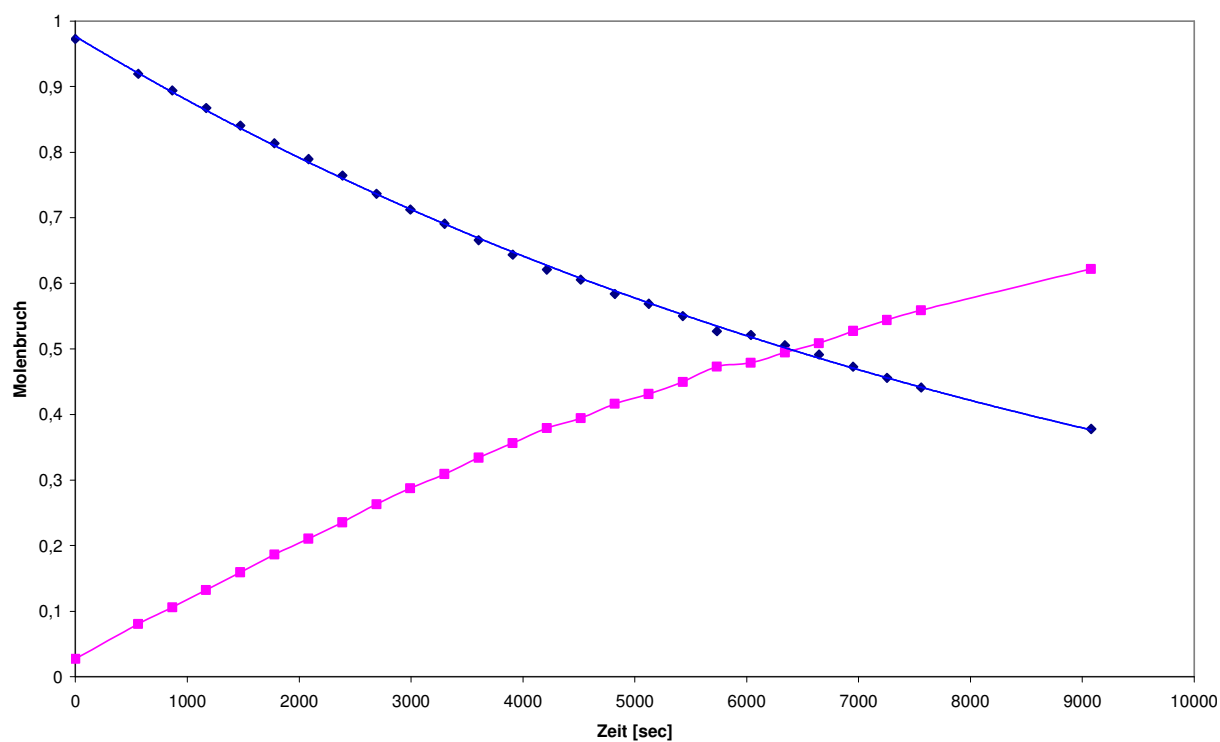
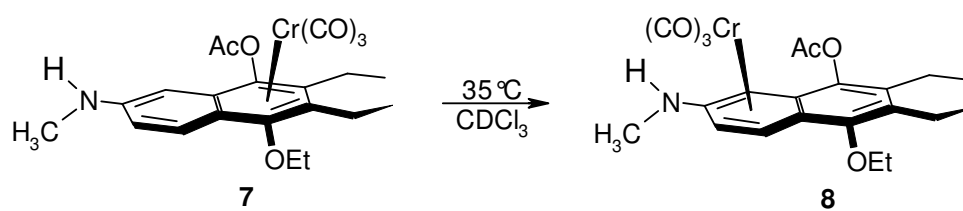


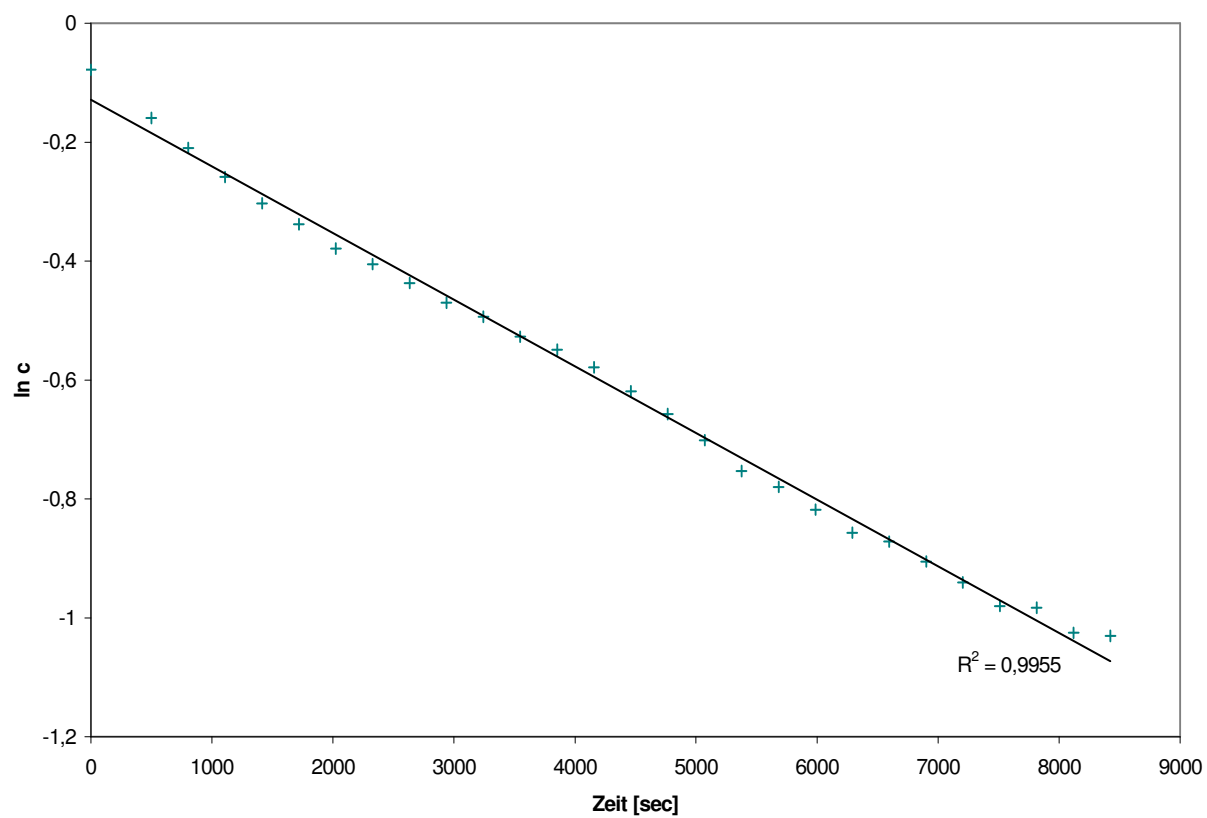
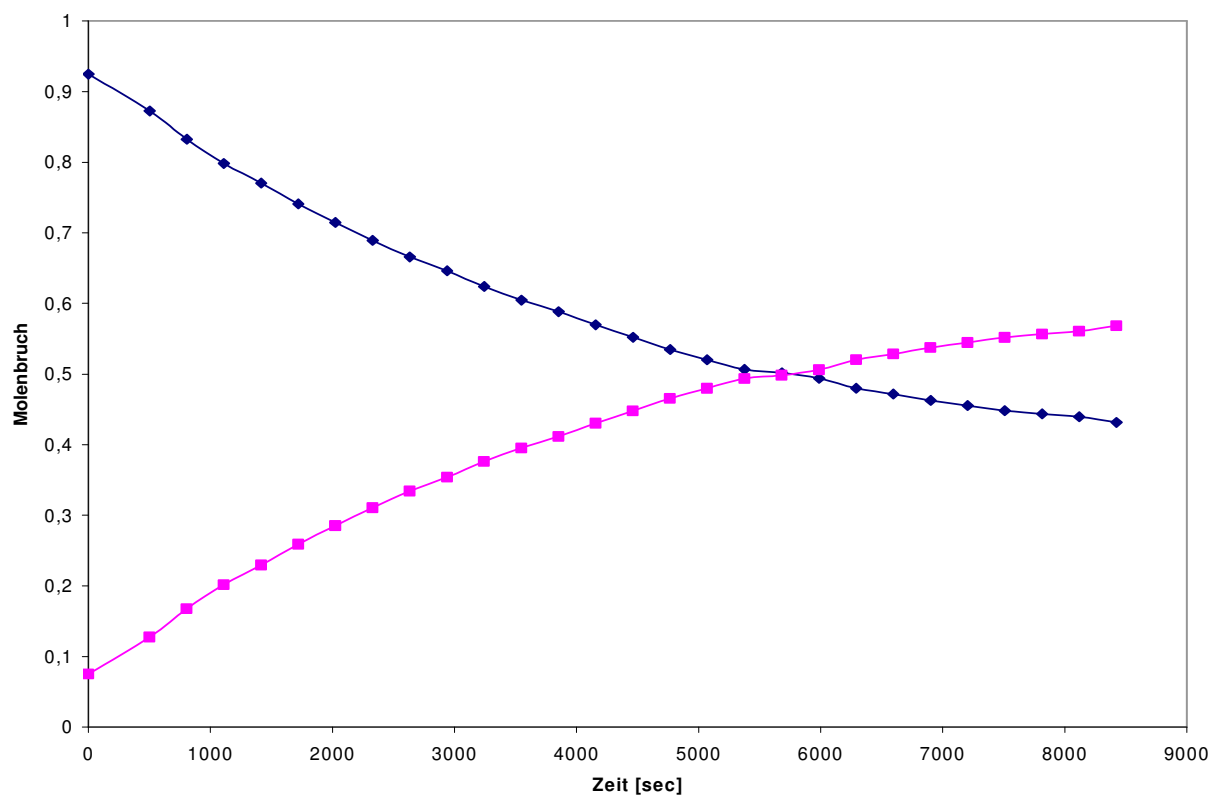
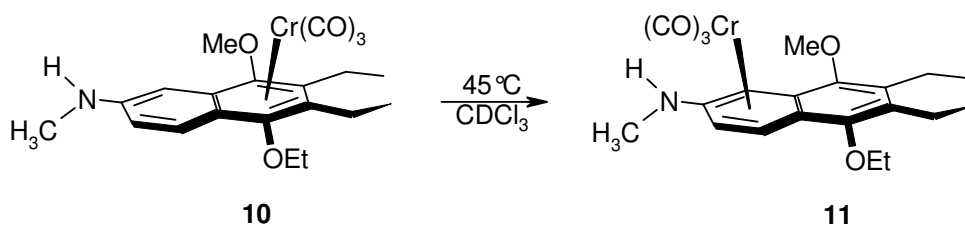
2.31. 1,2,3,4,4a,10a- η^6 -Tricarbonyl[1-(N-methyl)amino-5-ethoxy-6,7-diethyl-8-methoxyphenanthren]chrom(0) (42)

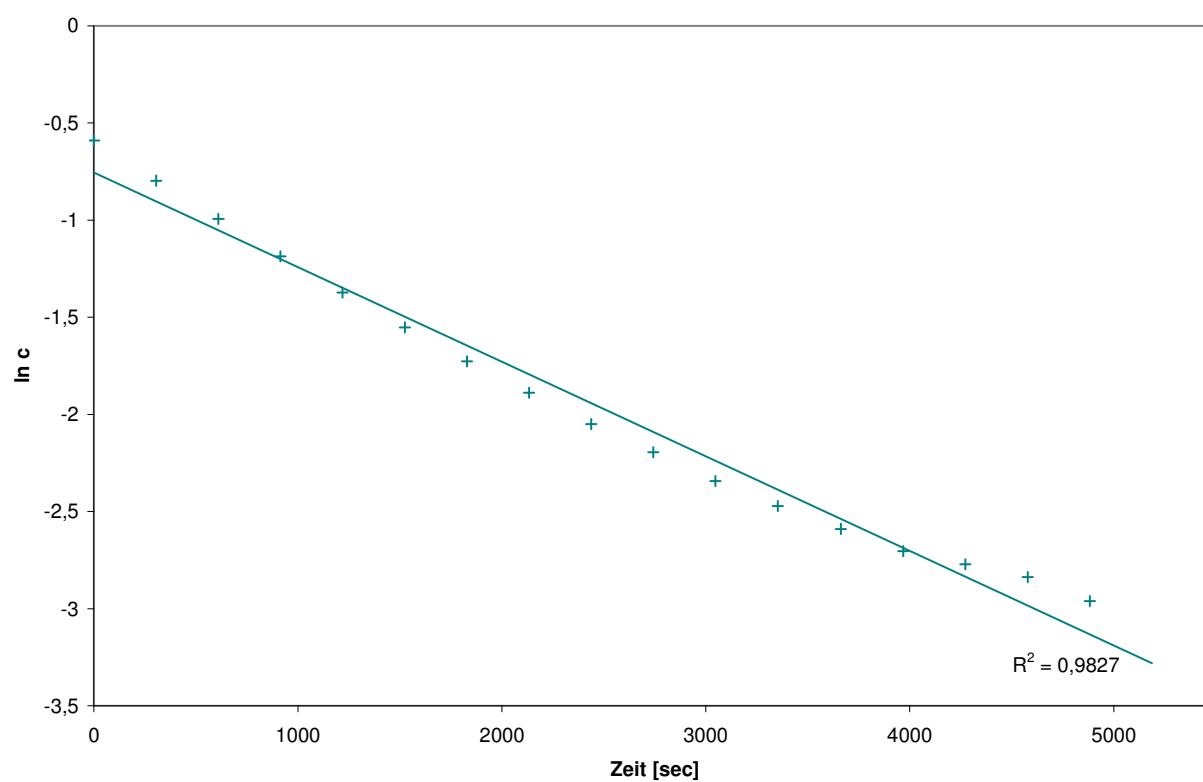
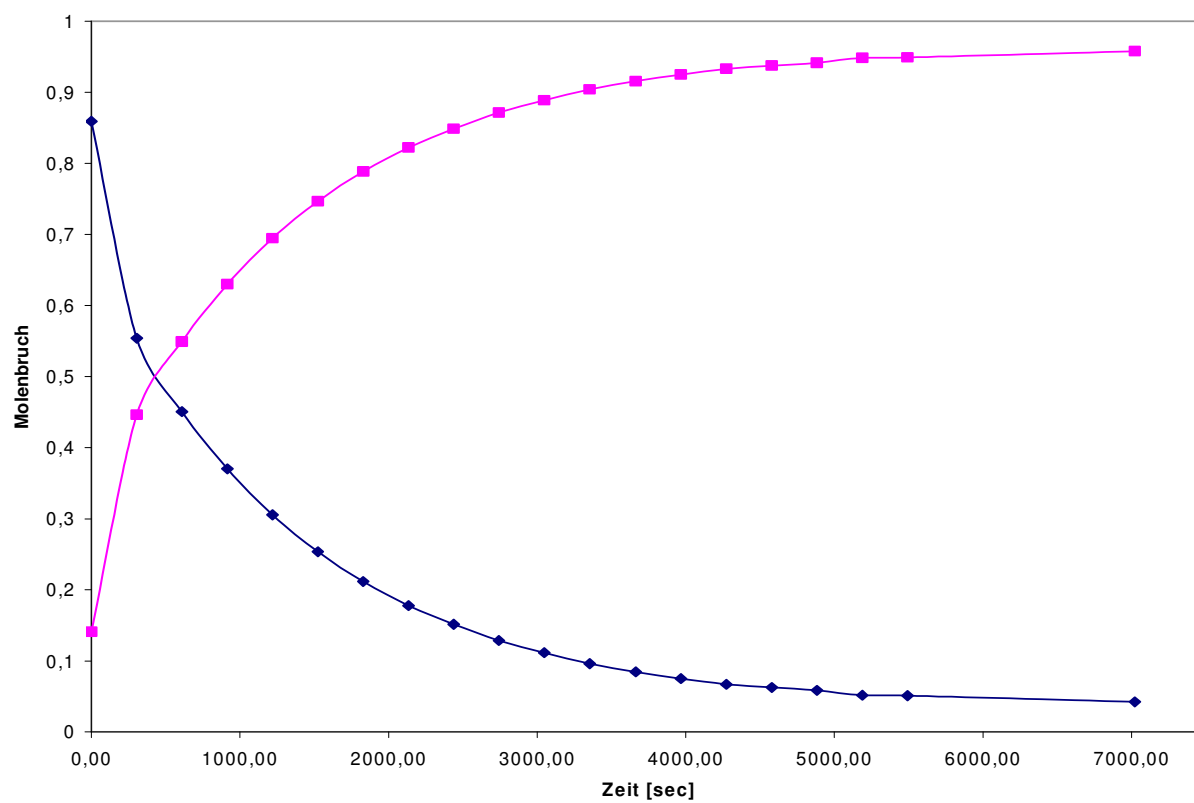
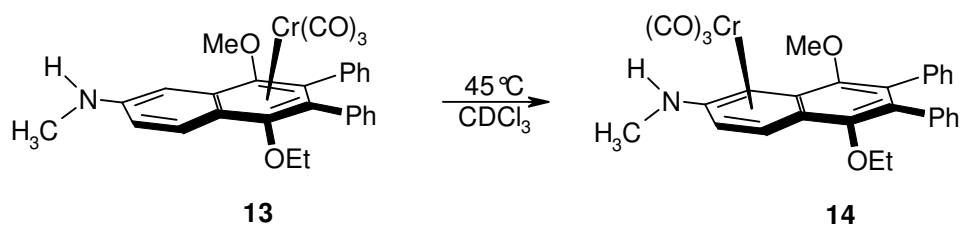


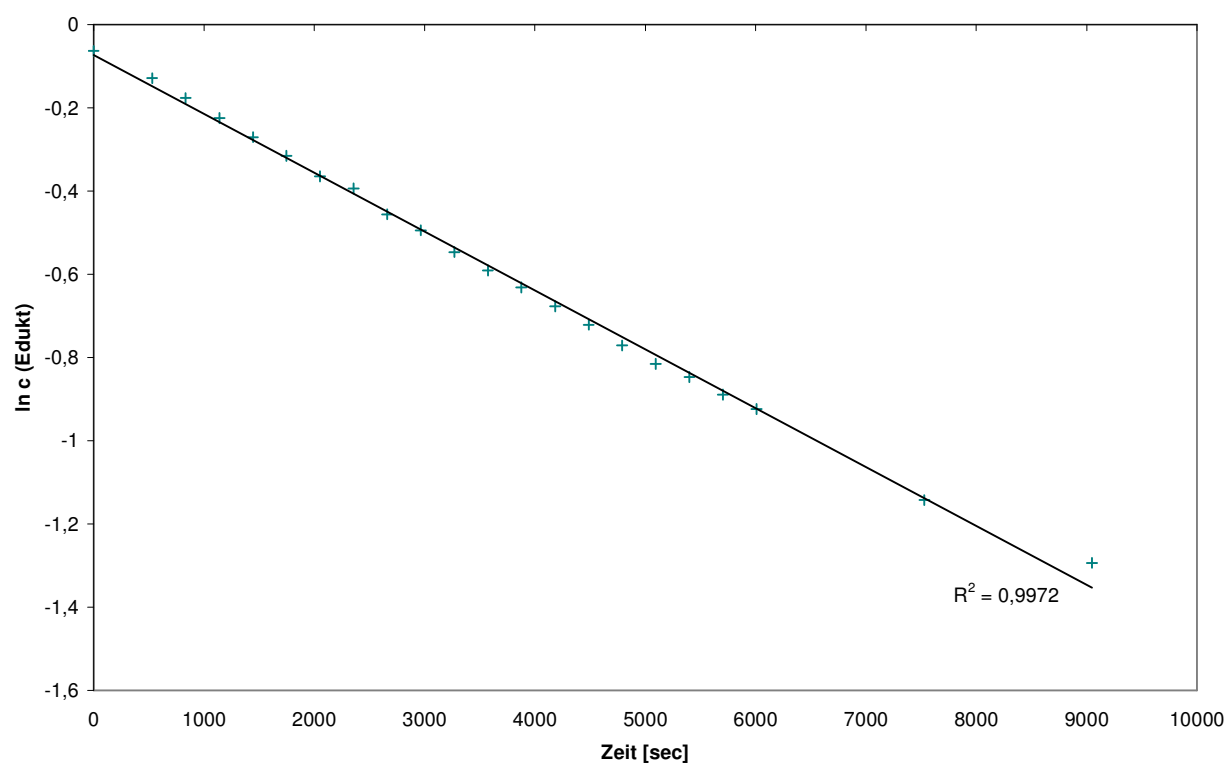
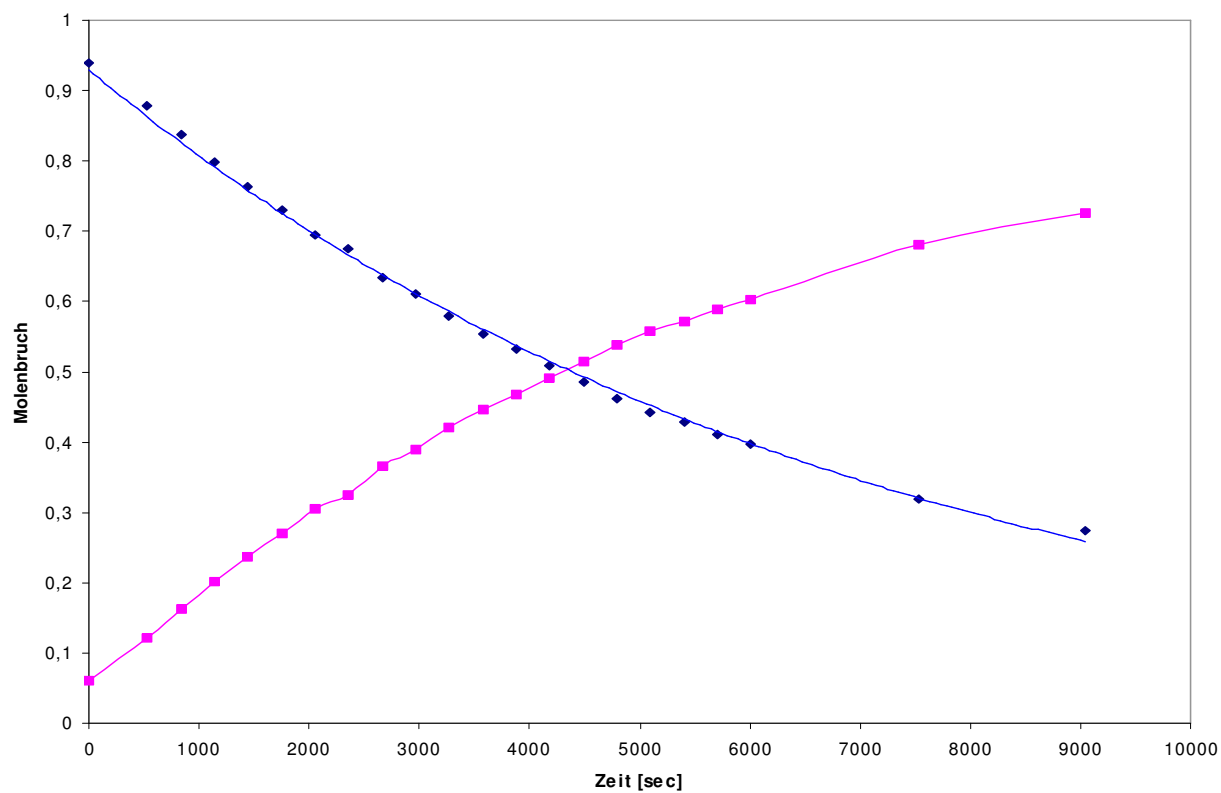
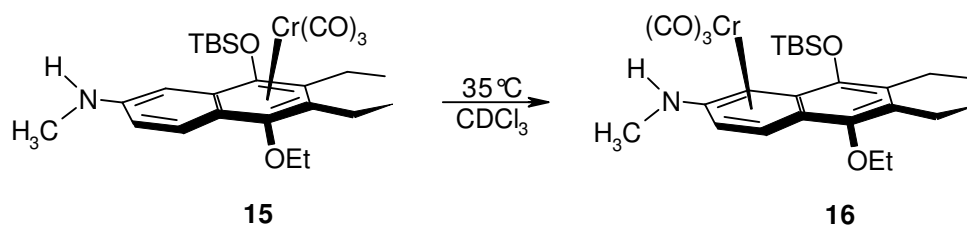


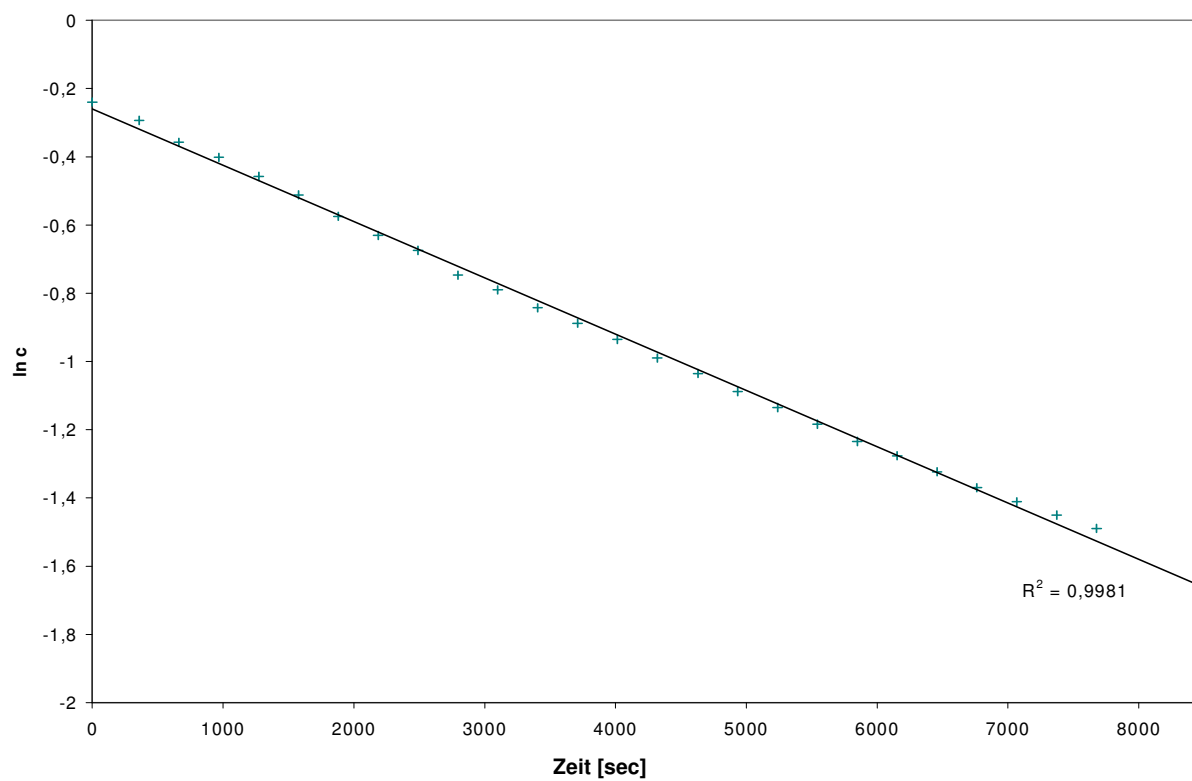
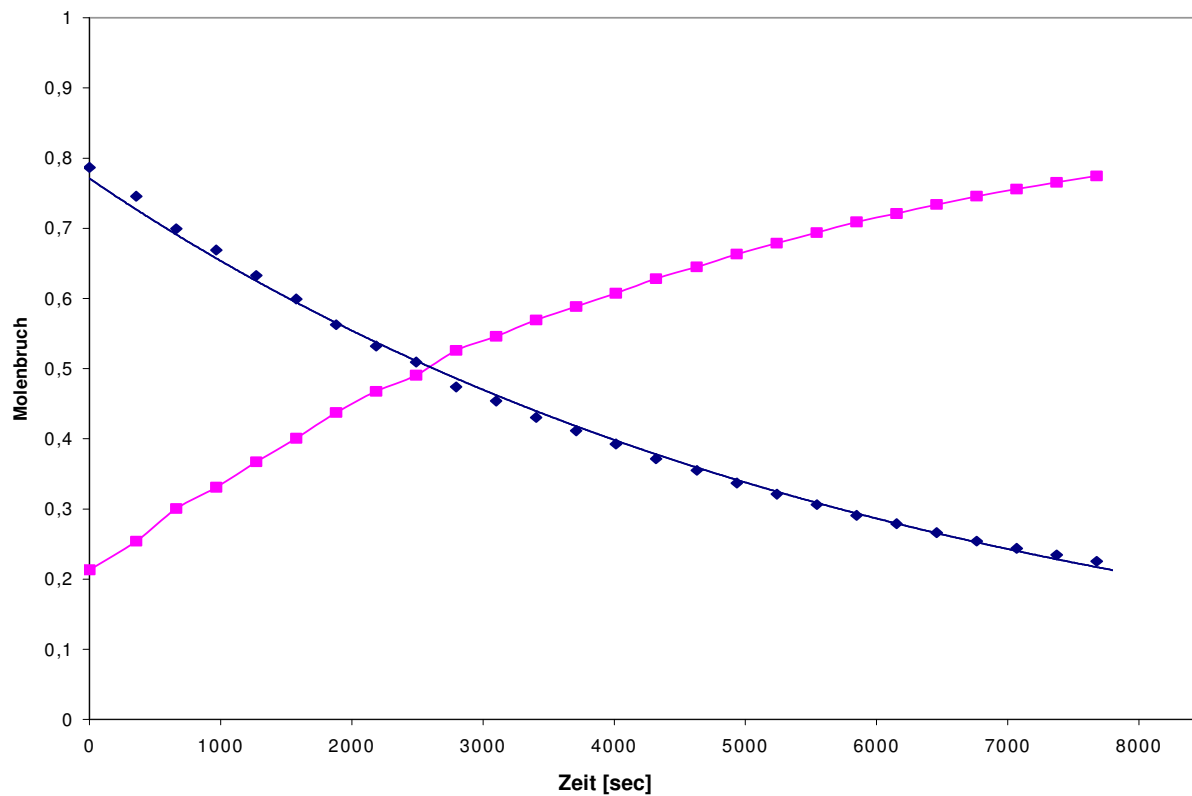
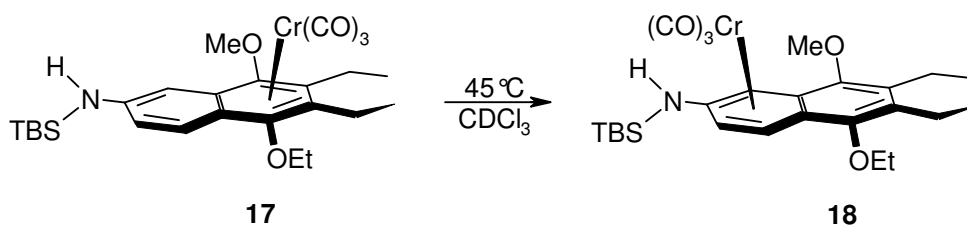
3. Umlagerungskurven

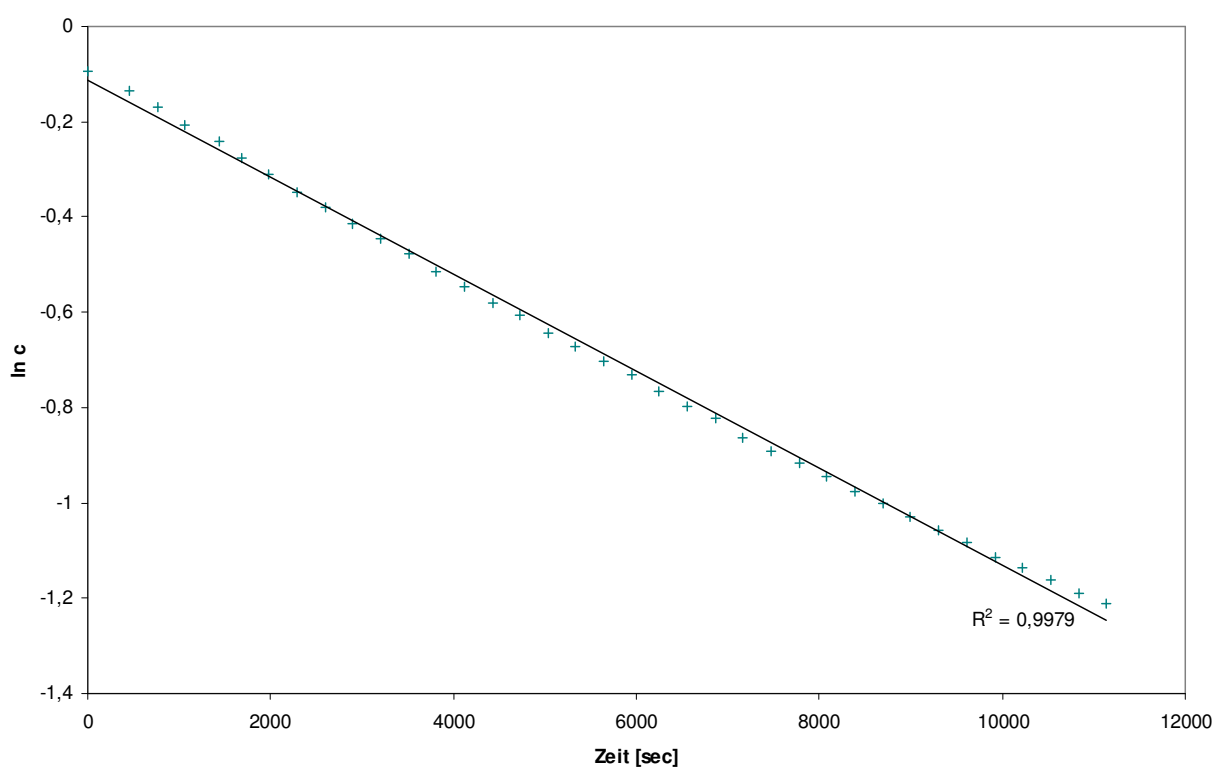
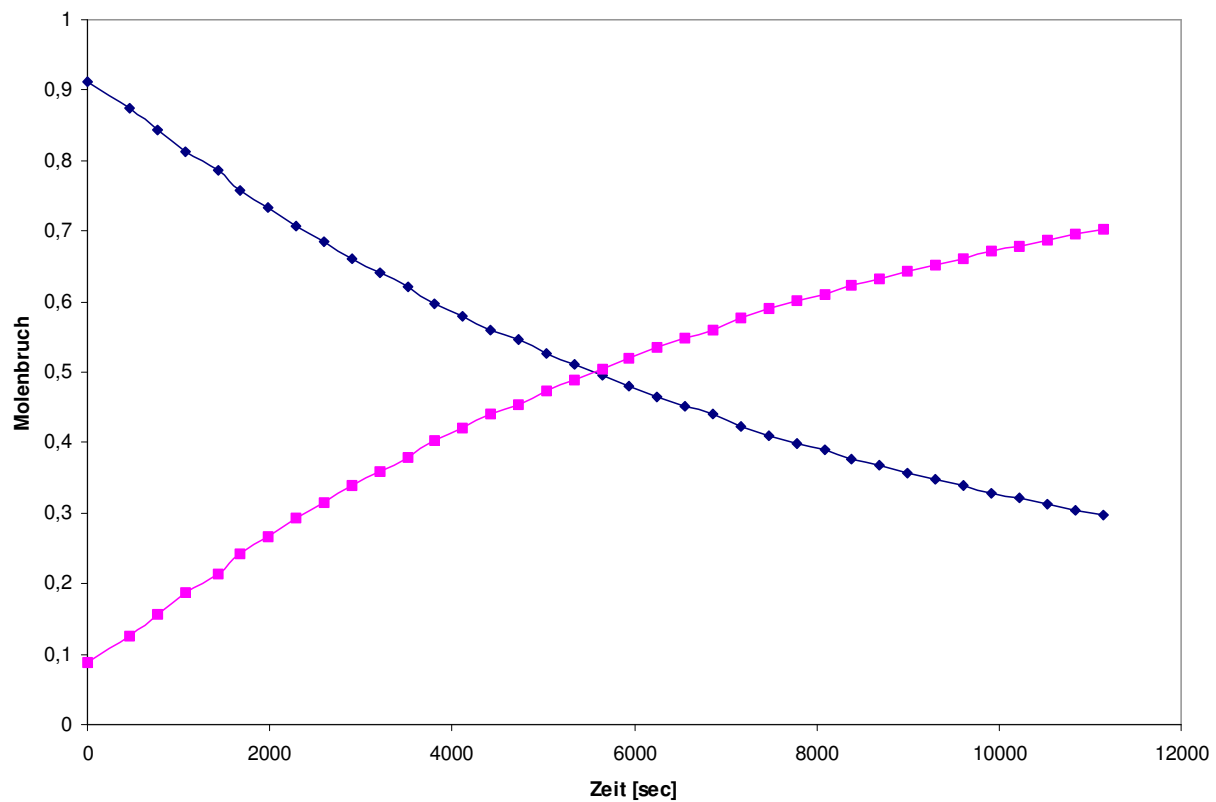
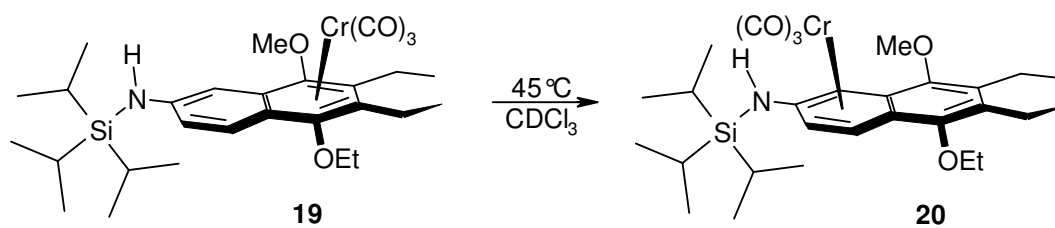


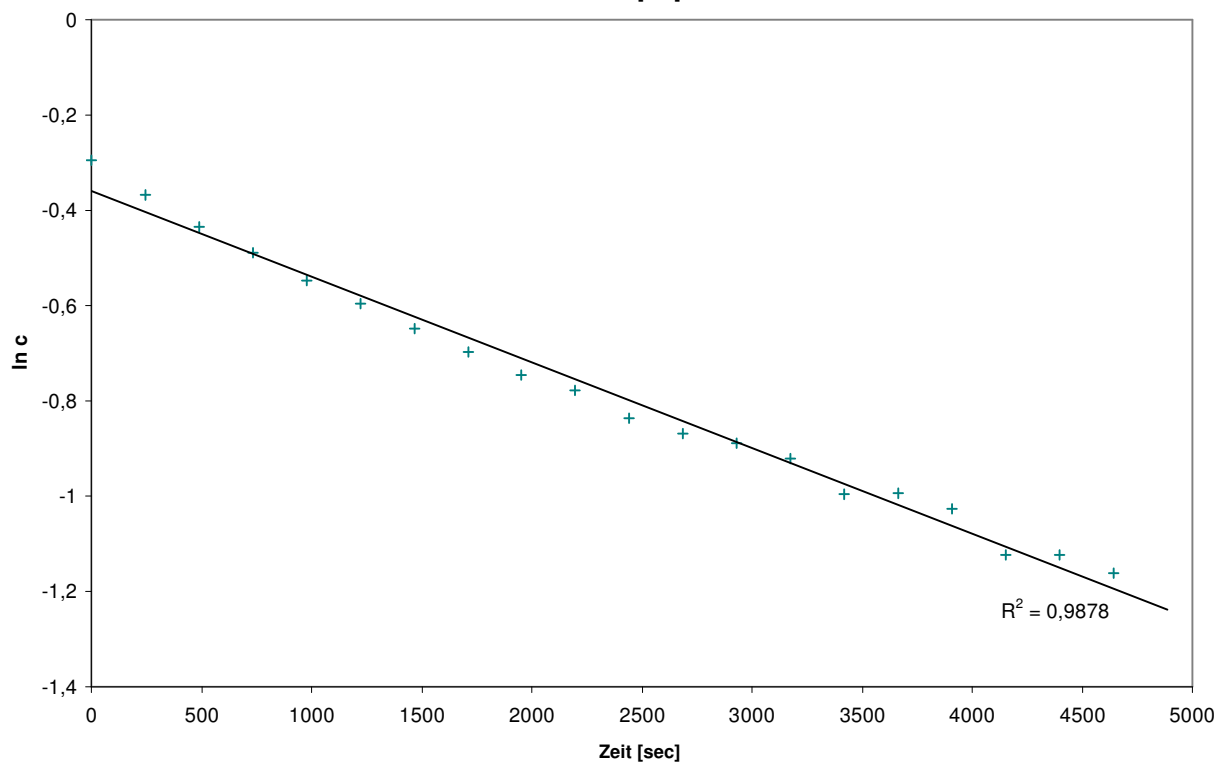
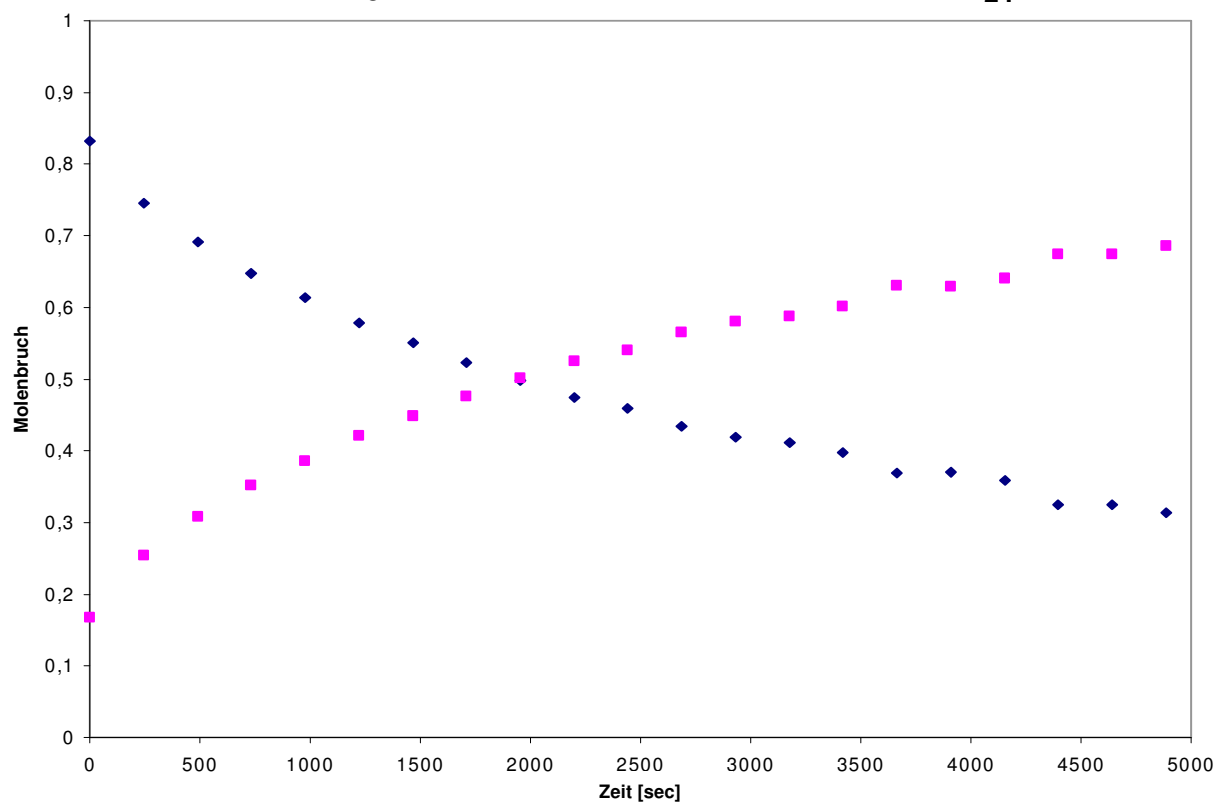
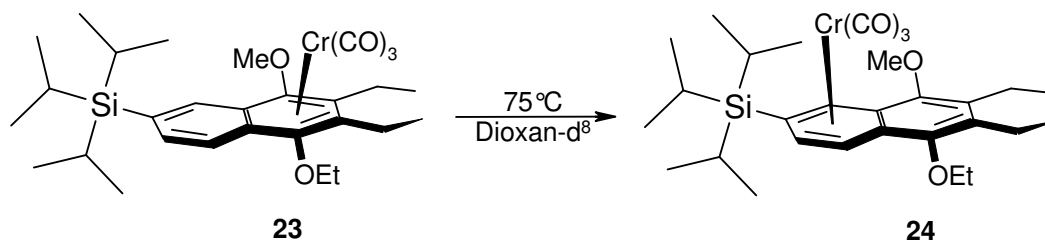


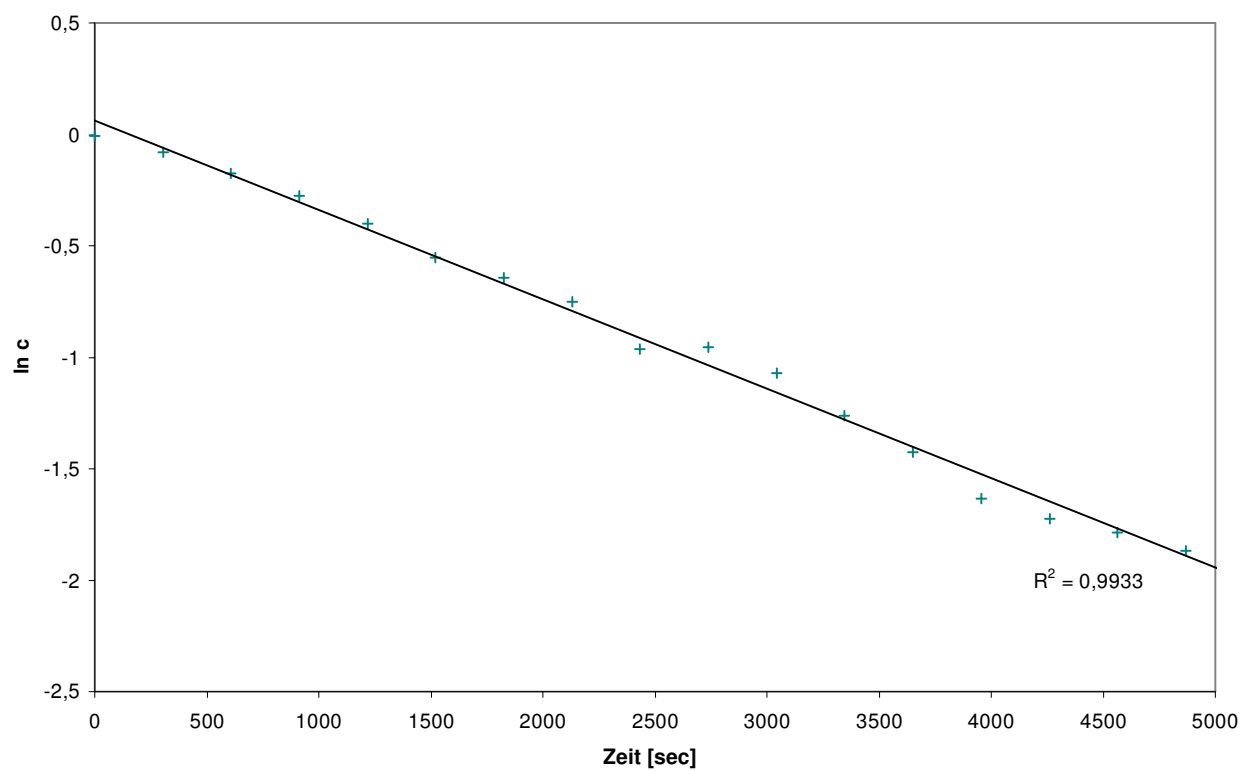
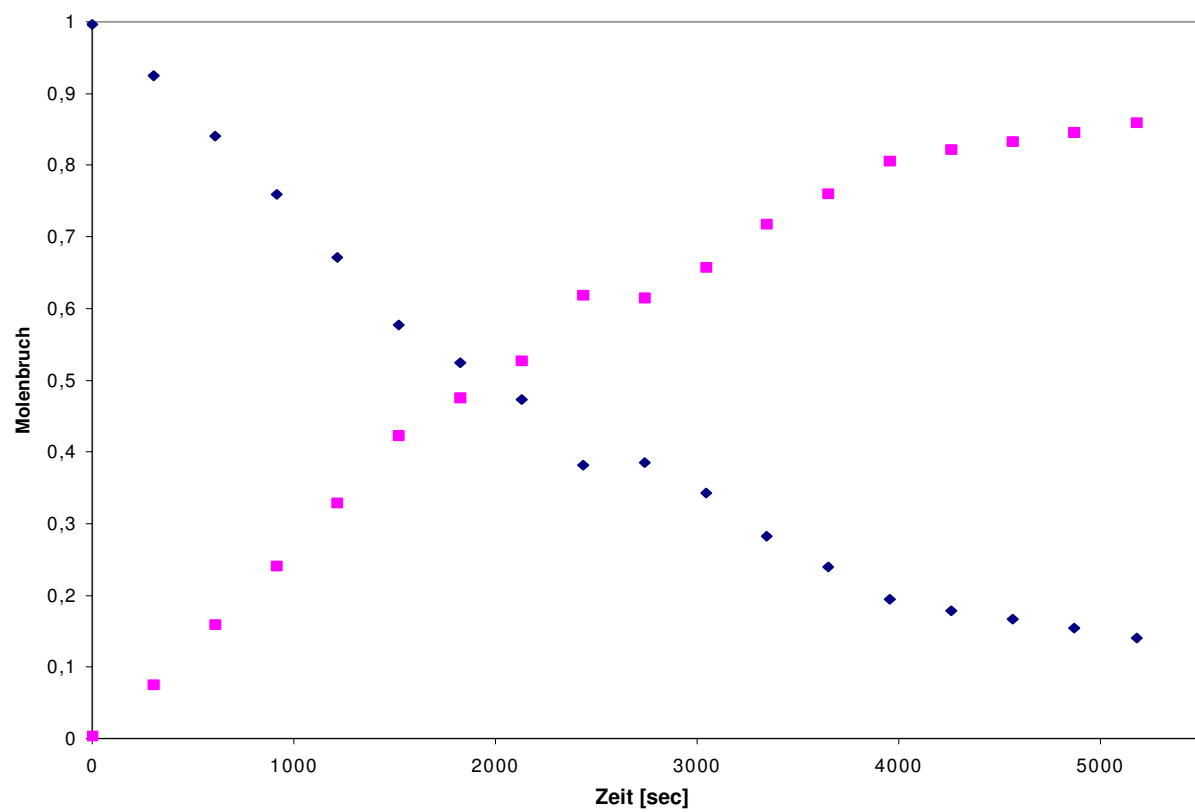
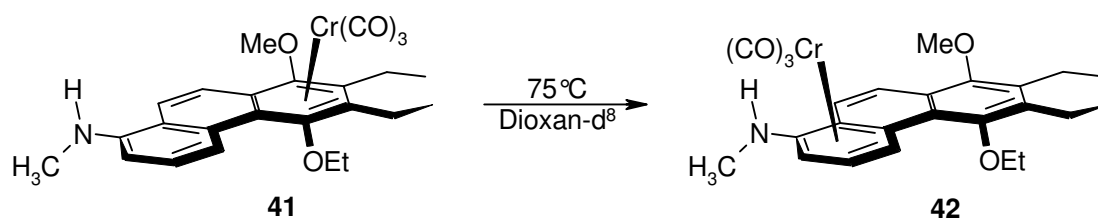




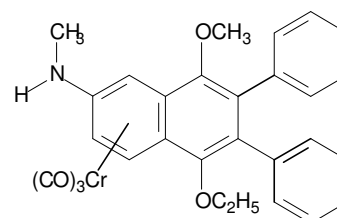
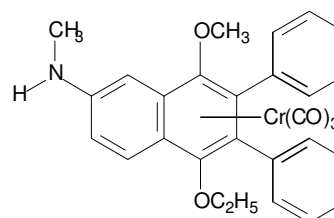
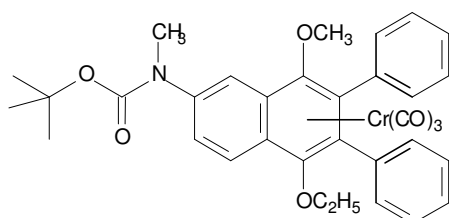
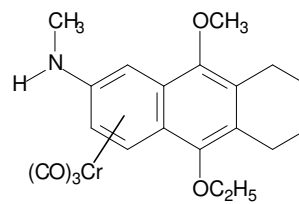
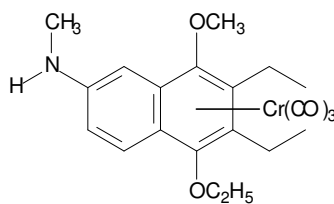
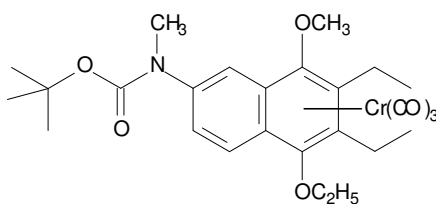
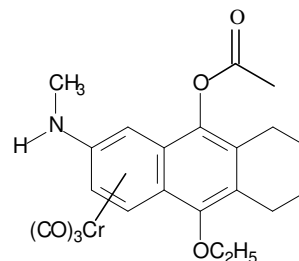
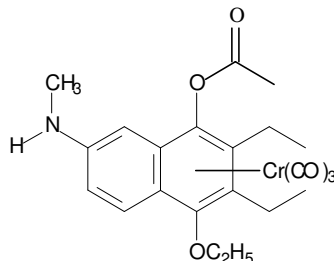
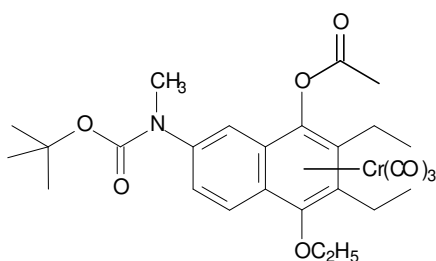
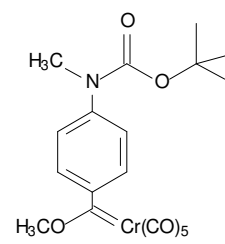
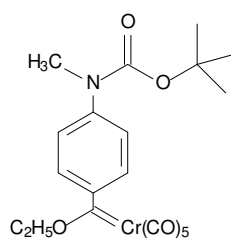
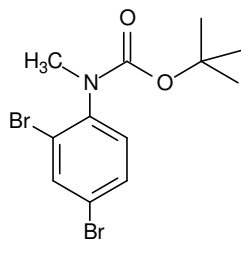
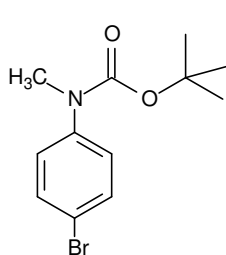
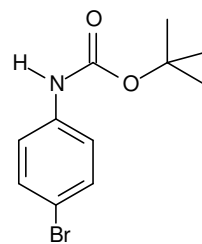
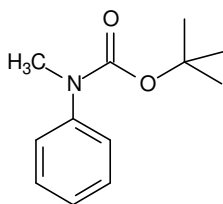
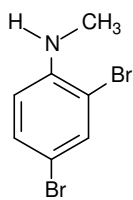
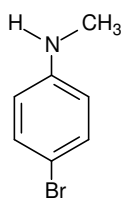


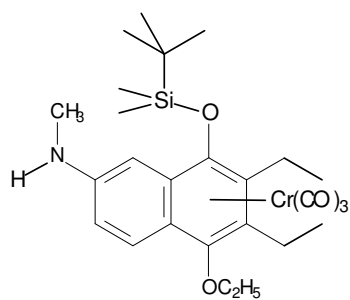




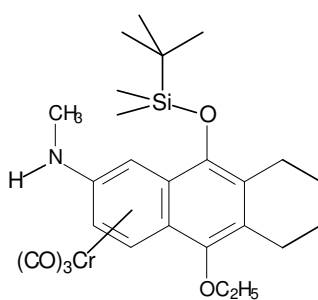


4. Verzeichnis der numerierten Verbindungen

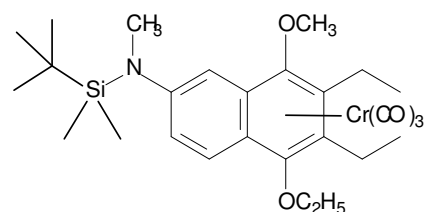




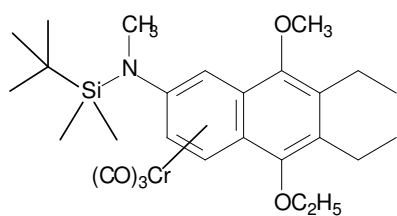
15



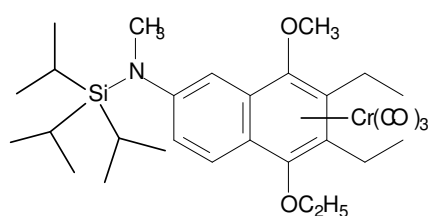
16



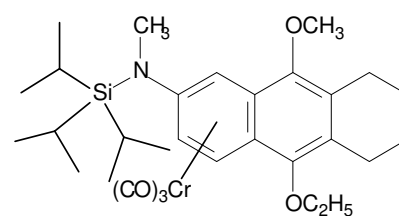
17



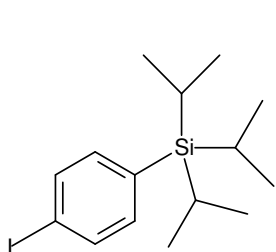
18



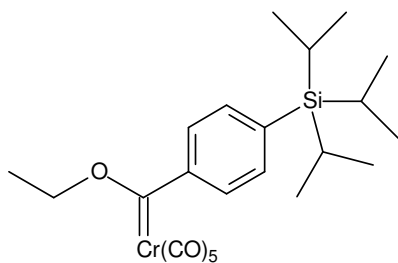
19



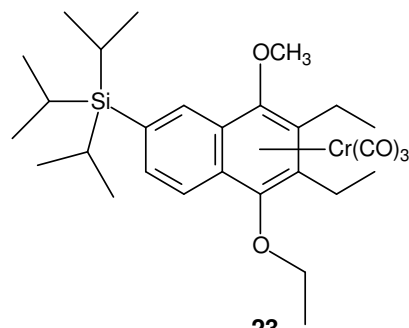
20



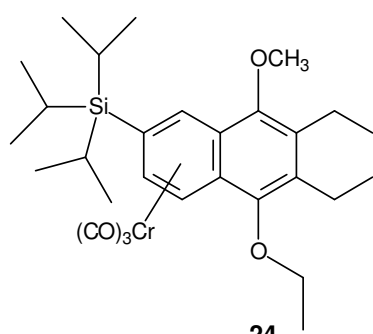
21



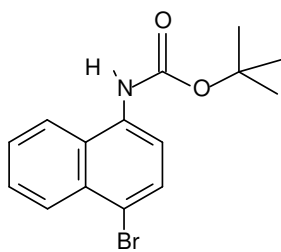
22



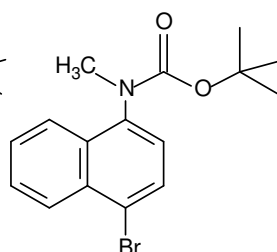
23



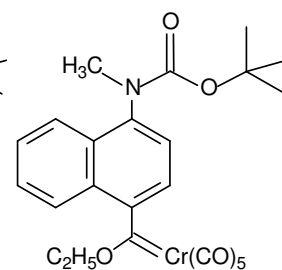
24



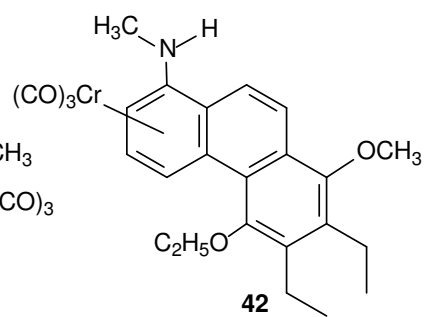
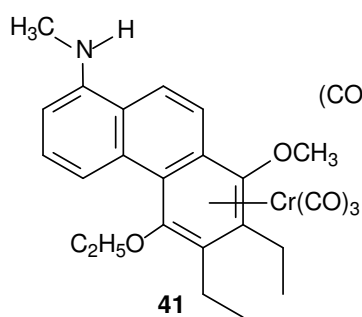
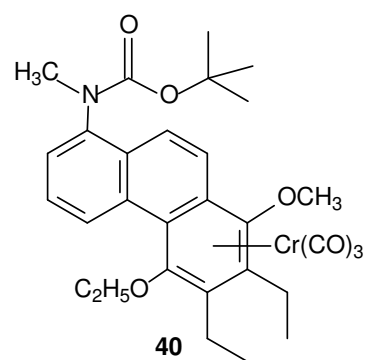
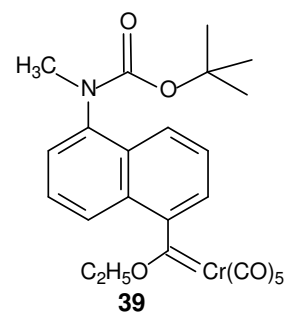
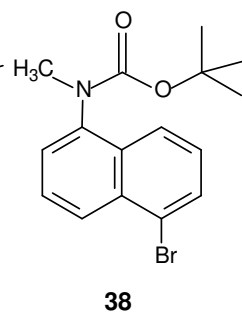
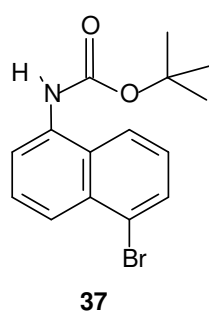
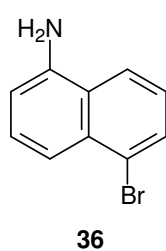
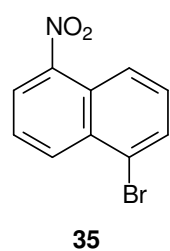
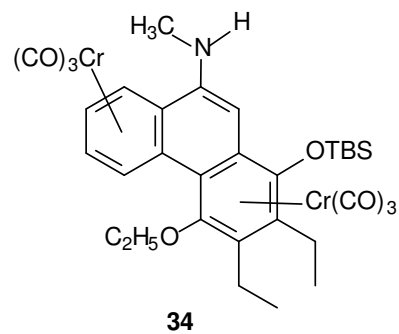
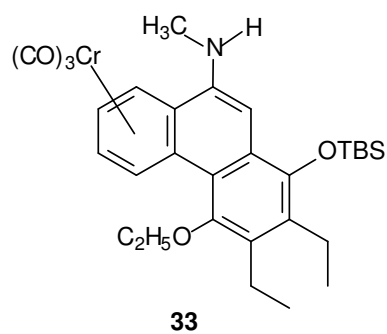
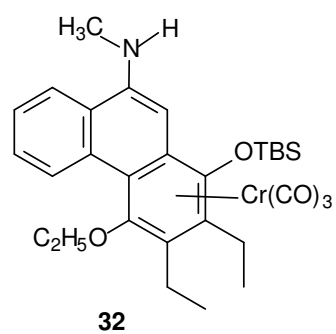
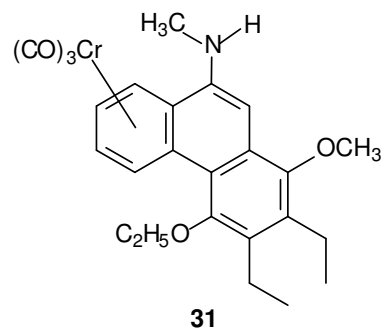
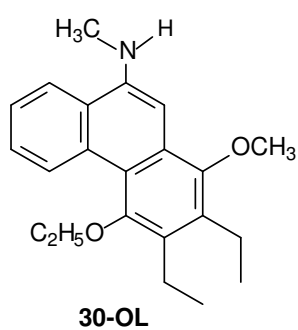
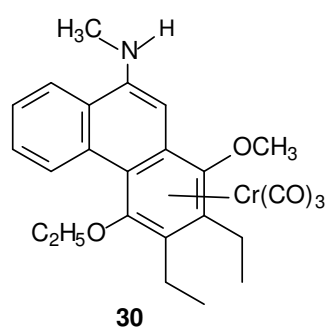
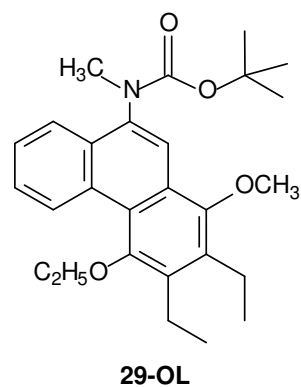
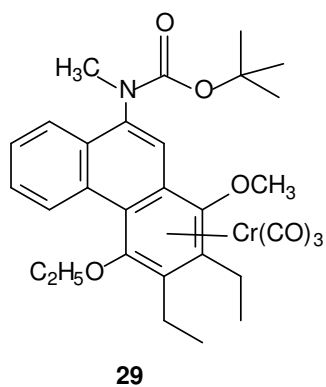
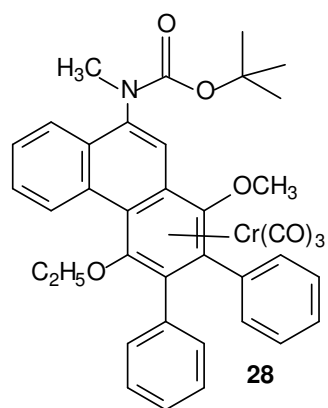
25



26



27



5. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Ac	Acetyl
abs.	absolut
Ar	aromatischer Rest
ber.	berechnet
BOC	tert.-Butyloxycarbonyl
CBz	Benzyloxycarbonyl
δ	chemische Verschiebung
DC	Dünnschichtchromatographie, -gramm
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
gef.	gefunden
HR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie
IR	Infrarot
M	Molarität
M ⁺	Molekülion
Me	Methyl
MHz	Megahertz
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PE	Petrolether 40/60
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
R _f	relative Fließgeschwindigkeit
RT	Raumtemperatur
TBME	tert.-Butylmethylether
TBS	tert.-Butyldimethylsilyl
tBu	tertiär.-Butyl
tert.	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure
Triflat	Trifluormethansulfonat
TMEDA	N,N,N,N-Tetramethylethylendiamin
v	Valenzschwingung, Frequenz

6. Publikationsliste

6.1. Publikationen

"Chromium-templated benzannulation and haptotropic metal migration"

K.H. Dötz, B. Wenzel, H.C. Jahr, in F. Vögtle, K.H. Dötz, C.A. Schalley (Hrsg.):

Templates in Chemistry I, Top. Curr. Chem. **2004**, 248, 63.

6.2. Posterbeiträge

K.H. Dötz, D. Adinegara, J. Bennewitz, B. Wenzel

"Controlled Haptotropic Metal Migrations: Towards Organometallic Switches Based on Chromium Arenes"

Symposium: "Focus on Modern Synthetic Chemistry"

29. April 2005, Münster, Westf. (Deutschland)

S. Ketrat, M. Dolg, K.H. Dötz, J. Bennewitz, J. Schneider, J. Stendel jr., B. Wenzel

"Molecular Switches Based on Metal Migration: A Quantum Chemical Investigation"

SFB 623/624: "Templates meet Catalysis", Joint Workshop

07. - 08. Juni 2004, Bonn (Deutschland)

K.H. Dötz, H.C. Jahr, D. Möhring, B. Wenzel, M. Dolg, S. Ketrat

"Controlled Haptotropic Metal Migrations: Organometallic Switches Based on Chromium Arenes"

SFB 623/624: "Templates meet Catalysis", Joint Workshop

07. - 08. Juni 2004, Bonn (Deutschland)

K.H. Dötz, J. Bennewitz, H.C. Jahr, D. Möhring, J. Schneider, J. Stendel jr., B. Wenzel, S. Müller, S. Ketrat, M. Dolg

"Controlled Haptotropic Metal Migrations: Towards Organometallic Switches Based on Chromium Arenes"

"Templates - From the design of chemical matrices towards reaction control"

26. - 28. Oktober 2003, Bonn (Deutschland)